



PCT/FR 2004/050145
-7 AVR. 2004

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

REC'D 09 JUL 2004

WIPO

PCT

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 03 MARS 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

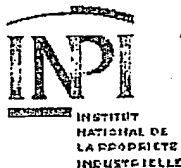
Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITE

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08
Téléphone: 01 53.04.53.04 Télécopie: 01.42.94.86.54

Code de la propriété intellectuelle-livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

DATE DE RÉMISE DES PIÈCES: 8.04.2003 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL: 0350090 DÉPARTEMENT DE DÉPÔT: 75 DATE DE DÉPÔT: 8.04.2003	Jean LEHU BREVATOME 3, rue du Docteur Lancereaux 75008 PARIS France
Vos références pour ce dossier: B14285.3/FG YD0181	

1 NATURE DE LA DEMANDE			
Demande de brevet			
2 TITRE DE L'INVENTION			
		POLYIMIDES PERDEUTERES, LEUR PROCEDE DE PREPARATION ET LEUR UTILISATION EN TANT QUE MATERIAUX TRANSPARENTS DANS LA ZONE DE 2500 à 3500cm-1	
3 DECLARATION DE PRIORITE OU REQUETE DU BENEFICE DE LA DATE DE DEPOT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE. FRANCAISE		Pays ou organisation	Date N°
4-1 DEMANDEUR			
Nom		COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE	
Rue		31-33, rue de la Fédération	
Code postal et ville		75752 PARIS 15ème	
Pays		France	
Nationalité		France	
Forme juridique		Etablissement Public de Caractère Scientifique, technique et Ind	
5A MANDATAIRE			
Nom		LEHU	
Prénom		Jean	
Qualité		Liste spéciale: 422-5 S/002, Pouvoir général: 7068	
Cabinet ou Société		BREVATOME	
Rue		3, rue du Docteur Lancereaux	
Code postal et ville		75008 PARIS	
N° de téléphone		01 53 83 94 00	
N° de télécopie		01 45 63 83 33	
Courrier électronique		brevets.patents@brevalex.com	
6 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS		Fichier électronique	Pages Détails
Texte du brevet		textebrevet.pdf	69 D 55, R 13, AB 1
Pouvoir général			

7 MODE DE PAIEMENT				
Mode de paiement		Prélèvement du compte courant		
Numéro du compte client		024		
8 RAPPORT DE RECHERCHE				
Etablissement immédiat				
9 REDEVANCES JOINTES		Devise	Taux	Quantité
062 Dépôt		EURO	0.00	1.00
063 Rapport de recherche (R.R.)		EURO	320.00	1.00
068 Revendication à partir de la 11ème		EURO	15.00	4.00
Total à acquitter		EURO		380.00

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Signé par

Signataire: FR, Brevatome, J.Lehu

Emetteur du certificat: DE, D-Trust GmbH, D-Trust for EPO 2.0

Fonction

Mandataire agréé (Mandataire 1)



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITE

Réception électronique de la soumission

Il est certifié par la présente qu'une demande de brevet (ou de certificat d'utilité) a été reçue par le biais du dépôt électronique sécurisé de l'INPI. Après réception, un numéro d'enregistrement et une date de réception ont été attribués automatiquement.

Demande de brevet: X

Demande de CU:

DATE DE RECEPTION	8 avril 2003
TYPE DE DEPOT	INPI (PARIS) - Dépôt électronique Dépôt en ligne: X
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUE PAR L'INPI	0350090 Dépôt sur support CD:
Vos références pour ce dossier	B14285.3/FG YD0181

DEMANDEUR	
Nom ou dénomination sociale	COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
Nombre de demandeur	1
Pays	FR

TITRE DE L'INVENTION
POLYIMIDES PERDEUTERES, LEUR PROCEDE DE PREPARATION ET LEUR UTILISATION EN TANT QUE MATERIAUX TRANSPARENTS DANS LA ZONE DE 2500 à 3500cm-1

DOCUMENTS ENVOYES		
pkgheader.xml	ValidLog.PDF	fee-sheet.xml
package-data.xml	application-body.xml	textebrevet.pdf
FR-office-specific-info.xml	indication-bio-deposit.xml	request.xml
Requetefr.PDF		

EFFECTUE PAR	
Effectué par:	J. Lehu
Date et heure de réception électronique:	8 avril 2003 13:57:32
Empreinte officielle du dépôt	CD:77:A2:21:35:B7:F2:10:3E:95:15:CD:3A:E3:CF:59:8C:DF:F9:E7

/ PARIS, Section Dépôt /

SIEGE SOCIAL
INSTITUT 28 bis, rue de Saint Petersbourg
NATIONAL DE 75000 PARIS cedex 08
LA PROPRIETE Téléphone : 01 53 04 53 04
INDUSTRIELLE Télécopie : 01 42 93 59 30

POLYIMIDES PERDEUTÉRÉS, LEUR PROCÉDÉ DE PRÉPARATION ET
LEUR UTILISATION EN TANT QUE MATERIAUX TRANSPARENTS
DANS LA ZONE DE 2500 à 3500 cm^{-1}
DESCRIPTION

5 DOMAINE TECHNIQUE

L'invention a trait à des polyimides aromatiques deutérés, présentant à la fois d'excellentes propriétés mécaniques, thermiques et optiques, présentant une transparence dans la zone de
10 2500 à 3500 cm^{-1} du spectre infrarouge et à un procédé de préparation de ces polymères et la mise en œuvre de ces polymères sous forme de films.

Ces polyimides trouvent notamment leur application en raison de leurs excellentes propriétés
15 mécaniques, thermiques, et optiques dans la préparation de matériaux organiques pour lasers de puissance utilisés notamment lors de la réalisation d'expériences de physique nucléaire.

Le domaine général de l'invention est donc
20 celui des matériaux organiques, présentant une transparence dans une gamme de longueurs d'onde donnée.

On précise que, dans le cadre de cette description, on entend par matériaux transparents dans une gamme de longueur d'onde donnée, des matériaux
25 aptes à laisser passer, sans absorption, des signaux optiques de longueur(s) d'onde appartenant à la gamme susmentionnée.

D'une façon générale, les matériaux organiques, tels que les polymères organiques, peuvent
30 engendrer une certaine atténuation optique des signaux optiques les traversant, c'est-à-dire une perte

d'intensité de ces signaux lumineux. Cette atténuation optique observée chez les polymères organiques peut être attribuée à l'absorption de certaines longueurs d'onde par les liaisons constitutives du polymère
5 (telle que l'absorption des harmoniques des bandes de vibration de valence des liaisons C-H) et également à la diffusion. Cette atténuation optique est ainsi liée directement à la structure chimique du polymère.

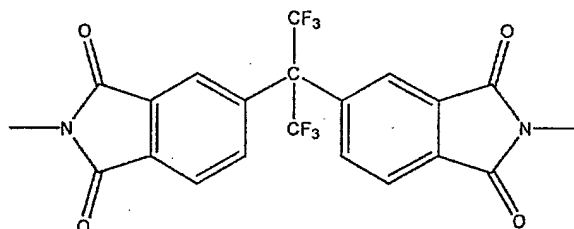
De nombreux travaux ont ainsi porté sur la
10 recherche de polymères organiques présentant une structure chimique apte à diminuer les pertes optiques liées à l'absorption.

Ainsi, l'auteur Kaino dans l'article
'Polymers for Optical Transmission and Optical Signal
15 Processing', Reports on Progress in Polymer Physics in Japan, vol 43, 2000 [1] décrit des polymères deutérés et/ou fluorés tels que le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et le polystyrène (PS) présentant une atténuation optique minorée par rapport à leurs
20 analogues non deutérés et/ou fluorés. Toutefois, ces polymères présentent l'inconvénient d'être peu stables thermiquement, dans la mesure où ils ne peuvent être utilisés pour des températures allant au-delà de 80°C. Ces polymères ne peuvent ainsi être utilisés dans des
25 domaines tels que l'optoélectronique et les lasers à haute puissance, qui nécessitent des propriétés thermiques bien supérieures à celles de ces polymères.

Des polymères susceptibles de présenter de meilleures propriétés mécaniques et thermiques sont les
30 polyimides aromatiques. Toutefois, ces polymères présentent, du fait de la présence d'un grand nombre de

liaisons C-H, des pertes optiques très importantes. Afin de contrer cet inconvénient, de nombreux auteurs ont cherché à modifier la structure de ces polyimides, notamment en modifiant les liaisons C-H de façon à
5 obtenir des polyimides présentant des pertes optiques les plus faibles possibles, en particulier dans le domaine de l'infra-rouge.

L'auteur du document [1] et les auteurs Saint-Clair et al. dans l'article « Evaluation of
10 Colorless Polyimide Film for Thermal Control Coating Applications », Sampe Journal, August 1985, pp 28-33 [2], ont décrit un polyimide aromatique comprenant un motif :



15

Du fait de la présence d'un groupement hexafluoroisopropylidène, ces polyimides présentent une
absorption plus faible dans l'infra-rouge que les analogues hydrogénés et donc une perte optique plus
20 faible dans cette zone. Toutefois, ces polymères comprennent encore des liaisons C-H dans le groupement phényle et donc une absorption importante dans la zone de 2500 à 3500 cm^{-1} du spectre infrarouge. Ceci écarte ces polyimides d'une utilisation pour une application
25 dans le domaine des lasers à haute puissance.

Les auteurs Ando et col. dans les brevets américains US 5,233,018 [3] et US 6,048,986 [4]

décrivent des polyimides perfluorés de manière à obtenir une diminution des pics d'absorption dans une fenêtre de transmission optique située dans le proche infra-rouge, c'est-à-dire de 5880 à 10 000 cm^{-1} .

5 Toutefois, ces polymères ne sont pas totalement transparents dans le domaine situé de 2500 à 3500 cm^{-1} , à savoir un domaine de transmission mise en œuvre dans les lasers à haute puissance.

Enfin, les auteurs Wallace et al. dans
10 l'article 'Gas Absorption during ion-irradiation of a polymer target', Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 103 (1995), 435-439 [5] ont décrit un polyimide partiellement deutéré (à 23%) comprenant un motif dianhydride pyromellitique-oxydianiline.
15 Toutefois, ce polymère présente des propriétés mécaniques, telle qu'une contrainte à la rupture d'environ 110 Mpa, et des propriétés optiques insuffisantes pour une application dans le domaine des lasers à haute puissance.

20

Ainsi, les polymères de l'art antérieur présentent tous l'un ou plusieurs des inconvénients suivants :

- ils présentent des propriétés thermiques
25 insuffisantes ;

- ils présentent des pics d'absorption d'intensité trop importante (soit une atténuation optique trop importante) dans une fenêtre de transmission donnée, en particulier dans la fenêtre de
30 transmission comprise entre 2500 cm^{-1} à 3500 cm^{-1} ;

- ils présentent des propriétés mécaniques difficilement compatibles avec la mise en œuvre de ces polymères dans des domaines nécessitant des propriétés mécaniques très élevées.

5 EXPOSÉ DE L'INVENTION

Un but de la présente invention est de proposer de nouveaux polymères ne présentant pas les inconvénients susmentionnés des polymères de l'art antérieur, et présentant notamment de hautes performances mécaniques (telle qu'une contrainte à la rupture supérieure à 110 MPa) et une totale transparence dans une zone de transmission de 2500 à 3500 cm^{-1} .

Un but de la présente invention est également de proposer un procédé de préparation de polymères conformes à la présente invention.

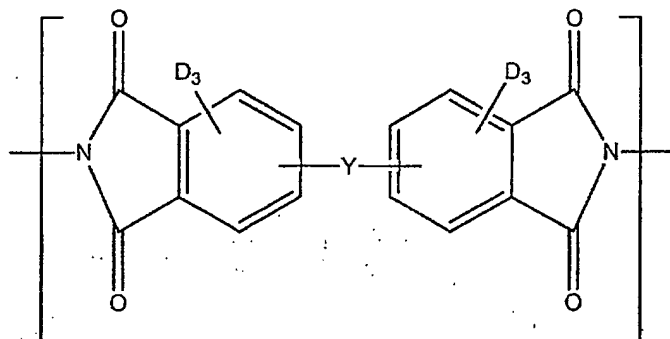
Un autre but de la présente invention est de proposer des monomères utilisables dans le cadre du procédé de l'invention.

Un but de la présente invention est également de proposer des procédés de préparation de tels monomères.

Enfin, un but de la présente invention est de proposer des films à base de polymères conformes à l'invention.

La présente invention a trait, selon un premier objet, à un polyimide deutéré, dont le squelette comprend une alternance entre:

- au moins un motif répétitif répondant à la formule (I) suivante :



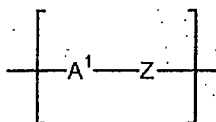
(I)

dans laquelle :

- Y représente une liaison simple ou un groupe espaceur ; et

5

- au moins un motif répétitif répondant à la formule (II) suivante :



(II)

10 dans laquelle :

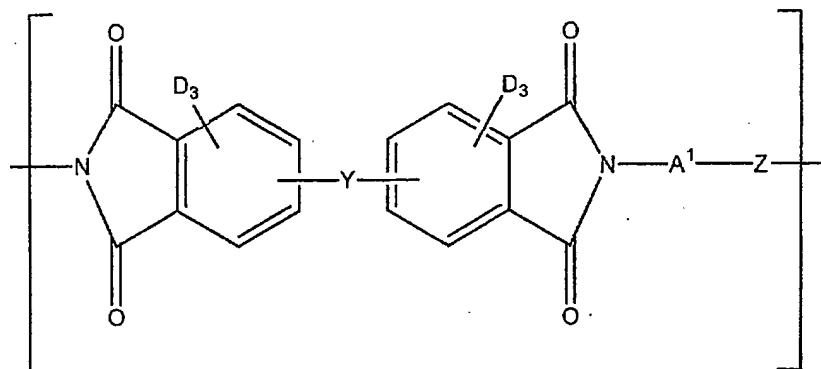
- A¹ représente un groupe aromatique perdeutééré comportant de 6 à 10 atomes de carbone

- Z représente une liaison simple ou un groupe choisi parmi -O-C₆D₄-, -CO-C₆D₄-, -C₆D₄-.

15

Ainsi, les polyimides de l'invention correspondent à des polymères alternés, dont le squelette comprend une alternance entre au moins un motif de formule (I) et au moins un motif de formule (II). En d'autres termes, lesdits motifs s'enchaînent

20 de la manière suivante :



Outre l'alternance entre au moins un motif de formule (I) et au moins un motif de formule (II), le squelette des polyimides de l'invention peut comprendre d'autres motifs tels qu'un motif de formule (III), telle qu'explicitée ci-dessous.

Lorsque les polyimides de l'invention comprennent différents motifs répétitifs de formule (I) et différents motifs répétitifs de formule (II), l'alternance dans le squelette entre les différents motifs de formule (I) et les différents motifs de formule (II) sera aléatoire.

On entend, selon l'invention, par liaison simple, une liaison covalente. Ainsi, lorsque Z représente une liaison simple, le motif de formule (II) correspond à un motif de formule $-A^1-$.

On précise que par groupe espaceur on entend un groupe formant pont entre les deux groupes phényles et liés par liaison covalente à ceux-ci.

De manière surprenante, les auteurs de cette invention ont pu déterminer que ces polyimides présentent d'excellentes propriétés mécaniques, telles

qu'une contrainte à la rupture σ_r supérieure à 110 Mpa, un module d'Young E supérieure à 2 Gpa et une déformation à la rupture ϵ_r supérieure ou égale à 10 %.

De plus, les polyimides de l'invention sont
5 aptes à supporter des températures comprises entre -253 et 400°C, ce qui rend ces polyimides applicables dans une très large gamme de températures.

Enfin, le fait que ces polyimides comportent des groupes aromatiques perdeutérés
10 contribue à rendre ces polymères transparents dans le domaine de l'infra-rouge compris entre 2500 et 3500 cm^{-1} .

Comme mentionné précédemment, les polyimides de l'invention correspondent à des
15 polyimides aromatiques perdeutérés, c'est-à-dire dont tous les atomes d'hydrogène portés par les groupes aromatiques sont remplacés par des atomes de deutérium.

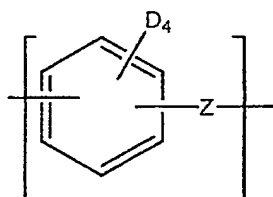
On précise que par groupe aromatique perdeutéré, on entend, dans ce qui précède et ce qui
20 suit, un groupe benzénique perdeutéré ou un groupe naphthalénique perdeutéré.

Le groupe Y formant pont entre les groupes phényles peut être une liaison simple ou un groupe espaceur. Lorsque Y est un groupe espaceur, il peut
25 être choisi parmi -O-, -CD₂-, -CO-, -SO₂-, -C₆D₄-.

De préférence, le nombre de répétition des motifs de formule (I) est égal au nombre de répétition des motifs de formule (II).

30 Des polyimides particuliers conformes à la présente invention sont des polyimides, dont le

squelette comprend un motif répétitif de formule (I) et un motif répétitif de formule (IIa) :



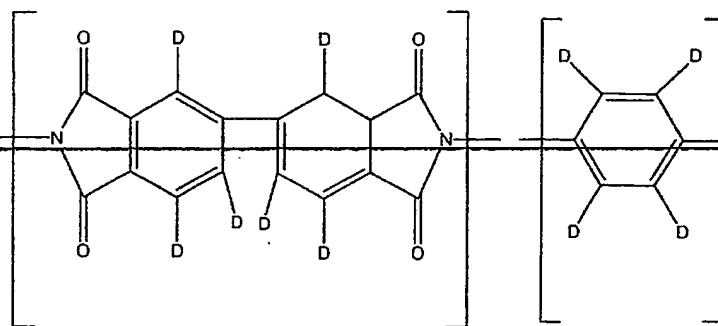
(IIa)

5

dans laquelle Z répond à la même définition que celle donnée précédemment.

Des polyimides encore plus particuliers
10 sont les polyimides comprenant :

- un motif de formule (Ia) et un motif répétitif de formule (IIb) suivantes :

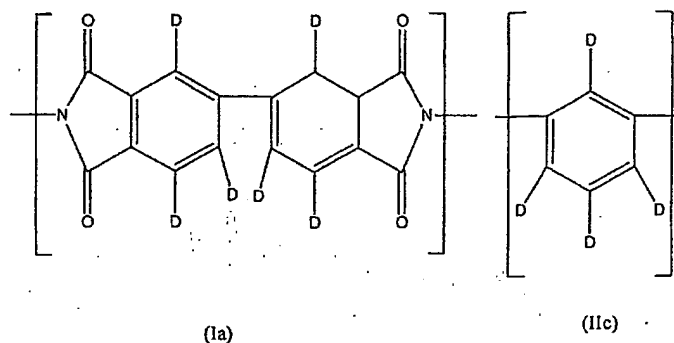


(Ia)

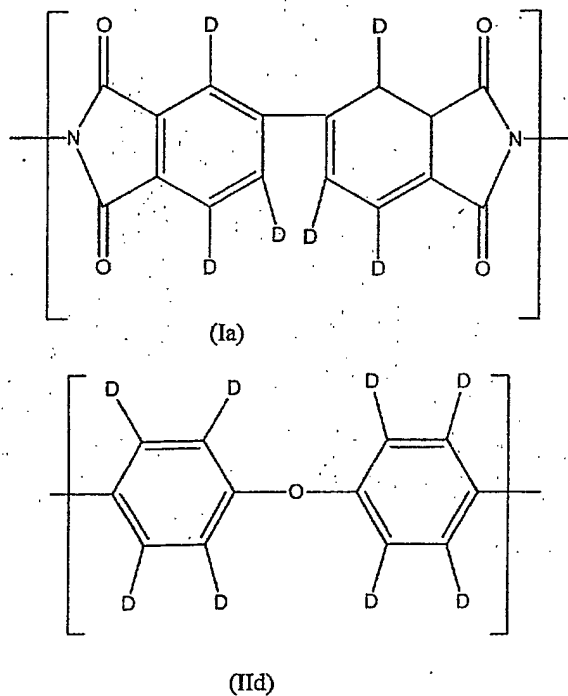
(IIb)

15

- un motif répétitif de formule (Ia) et un motif répétitif de formule (IIc) suivantes :

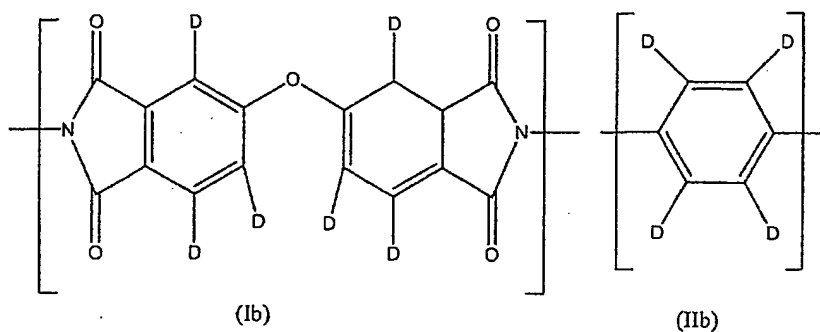


- un motif répétitif de formule (Ia) et un motif répétitif de formule (IIId) :

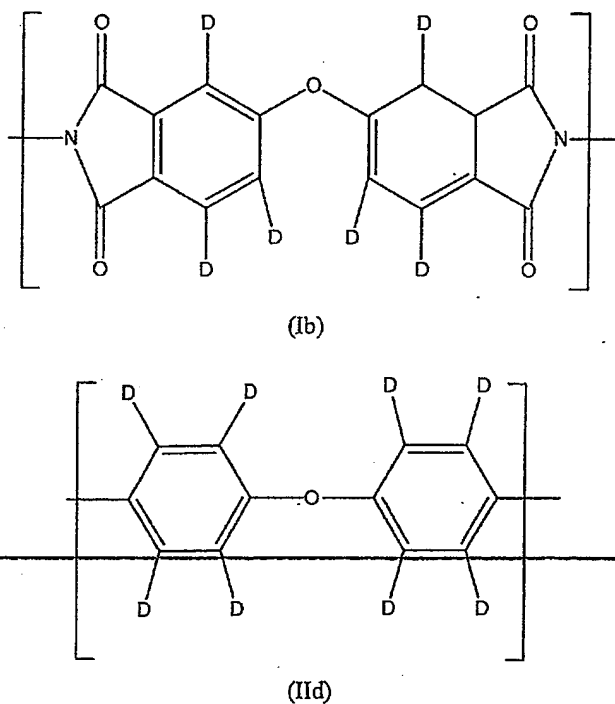


5 - un motif répétitif de formule (Ib) et un motif répétitif de formule (IIb) :

11



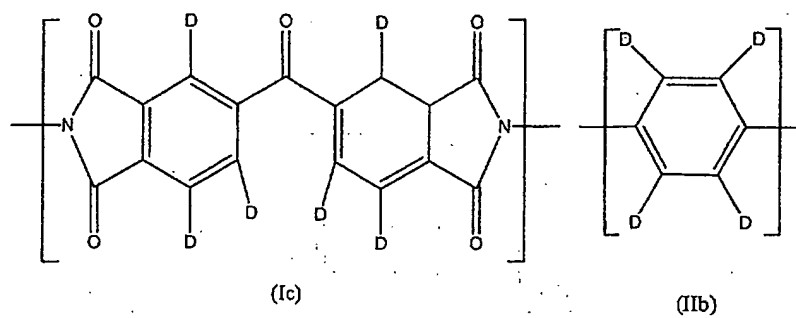
- un motif répétitif de formule (Ib) et un motif répétitif de formule (IIId) :



5

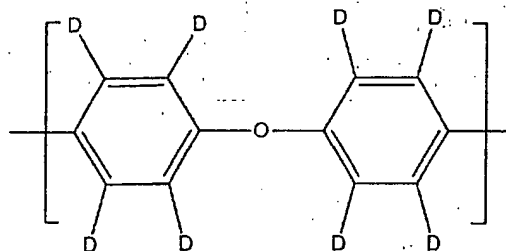
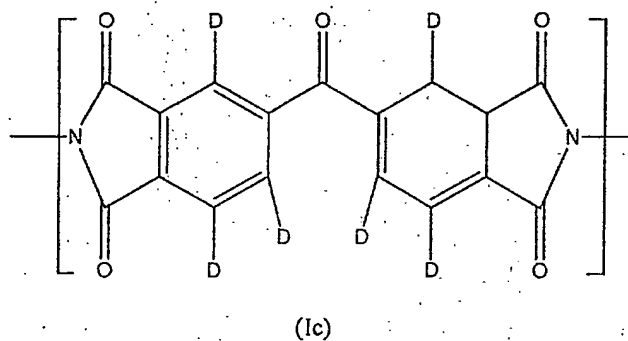
- un motif répétitif de formule (Ic) et un motif répétitif de formule (IIb) :

12



- un motif répétitif de formule (Ic) et un motif répétitif de formule (IIId) :

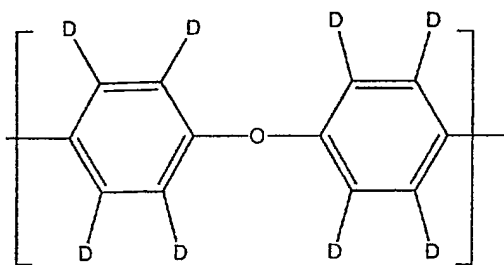
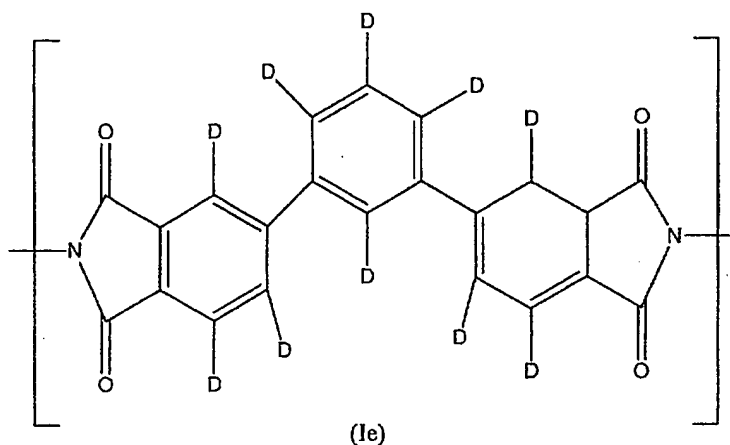
5



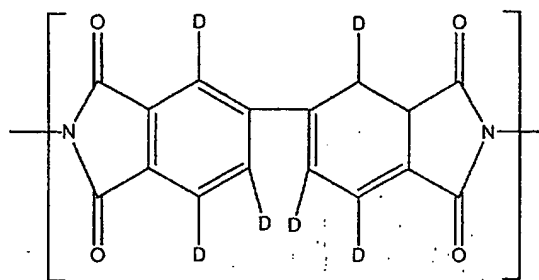
- un motif répétitif de formule (Ie) et un motif répétitif de formule (IIId) :

10

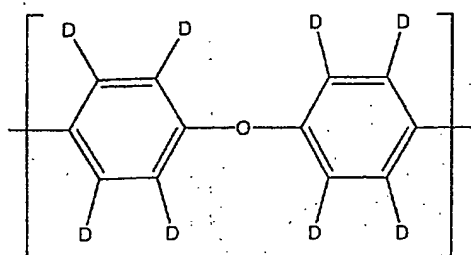
13



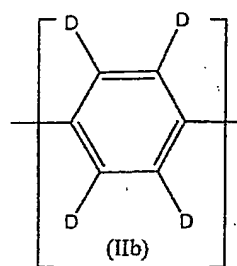
- un motif répétitif de formule (Ib), un motif répétitif de formule (IIb) et un motif répétitif de formule (IIId) :



(Ib)



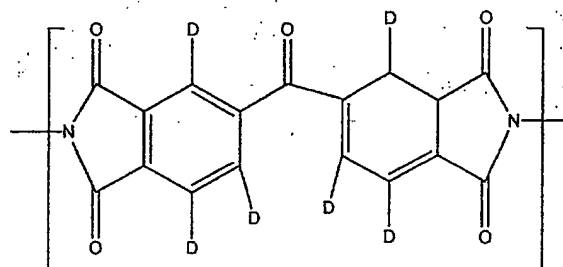
(IIId)



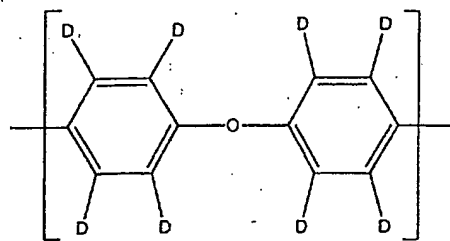
(IIb)

- un motif répétitif de formule (Id), un motif répétitif de formule (IIb) et un motif répétitif de formule (IIId) :

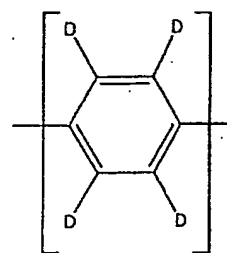
5



(Id)

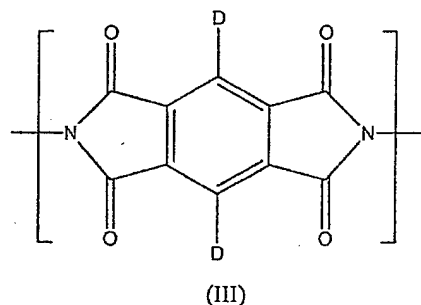
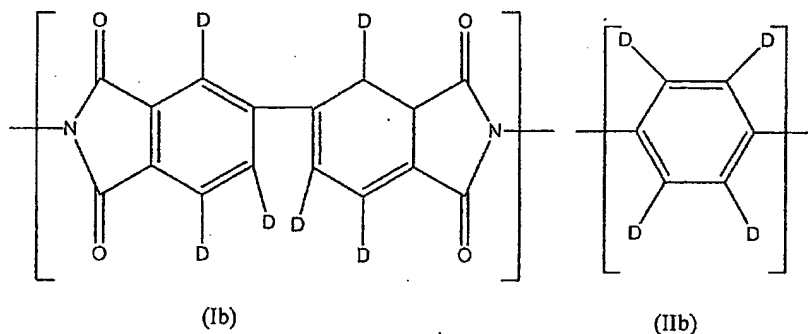


(IIId)



(IIb)

- un motif répétitif de formule (Ib), un motif répétitif de formule (IIb) et un motif répétitif de formule (III) :



5

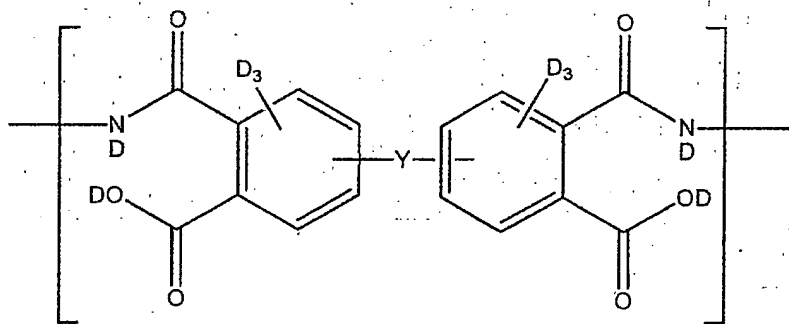
Il est entendu, que selon l'invention, ces ~~polyimides particuliers comprennent un squelette~~ constitué d'une alternance entre un motif particulier
10 rentrant dans la définition des motifs de formules (I) et un motif particulier rentrant dans la définition des motifs de formule (II).

Dans le cas du dernier polyimide particulier, l'alternance dans le squelette se fera
15 entre le motif de formule (Ib) et (IIb) et entre le motif de formule (III) et le motif de formule (IIb), ceci de manière aléatoire.

Ces polymères particuliers présentent notamment une totale transparence dans la zone s'échelonnant de 2500 à 3500 cm^{-1} et d'excellentes propriétés mécaniques, telles qu'une contrainte à la rupture supérieure à 110 Mpa.

Les polyimides conformes à la présente invention peuvent être préparés par tout type de procédé.

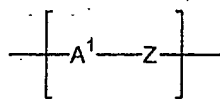
En particulier, les polyimides de l'invention peuvent être préparés par un procédé, comprenant une étape consistant à traiter par un chauffage à une température adéquate une solution d'un poly(amide-acide), ledit poly(amide-acide) comprenant une alternance entre au moins un motif répétitif de formule (IV) :



(IV)

dans laquelle Y répond à la même définition que celle donnée précédemment ; et

au moins un motif répétitif de formule (II) :

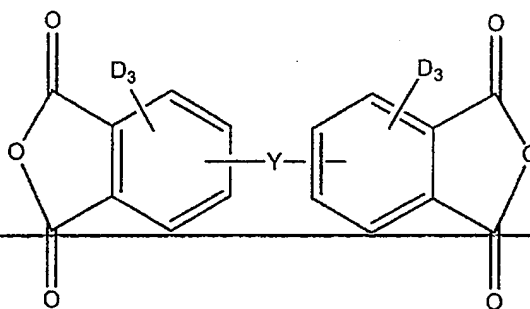


(II)

dans laquelle A^1 et Z répondent aux mêmes définitions que celles données précédemment, la température de chauffage adéquate étant déterminée de manière à
 5 obtenir une imidisation totale dudit poly(acide-amide).

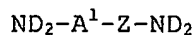
Le chauffage à une température adéquate peut s'effectuer à l'air, ou de préférence sous atmosphère de gaz inerte, tel qu'une atmosphère d'argon ou d'azote, à une température s'échelonnant, par
 10 exemple, de 80 à 400 °C pendant une durée s'échelonnant, par exemple, de 1 à 8 heures.

Selon le procédé de l'invention, la solution de poly(acide-amide) susmentionné peut être préparée par polycondensation dans un solvant d'au
 15 moins un monomère de formule (V) suivante :



(V)

dans laquelle Y répond à la même définition que celle donnée précédemment, et
 20 d'au moins un monomère de formule (VI) suivante:



(VI)

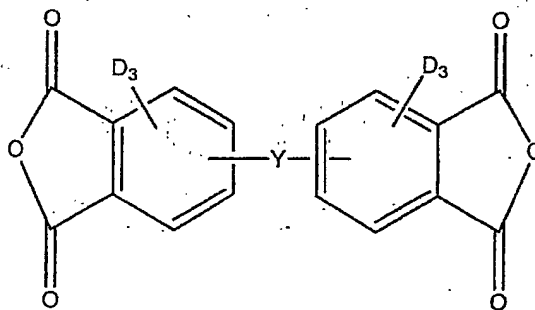
dans laquelle A^1 et Z répondent aux mêmes définitions que celles données précédemment, les monomères de
 25

formules (V) et (VI) étant, de préférence, mis à réagir en proportions stoechiométriques.

La préparation de cette solution de poly(acide-amide) est effectuée, de préférence, dans un solvant dipolaire aprotique, tel que du N-méthylpyrrolidone (NMP), du diméthylformamide (DMF) et du diméthylacétamide (DMAC), à température ambiante sous atmosphère de gaz inerte, la concentration de la solution pouvant varier, par exemple, de 5 à 15%.

Pour obtenir un précurseur poly(acide-amide) de masse moléculaire élevée, les monomères susmentionnés doivent être, de préférence, mis en présence, en proportions stoechiométriques. De plus, les monomères seront avantageusement purifiés avant utilisation, pour éliminer toute trace d'eau, qui pourrait engendrer l'hydrolyse du monomère dianhydride et toute trace d'impuretés qui pourrait déséquilibrer la stoechiométrie. Ces monomères peuvent être purifiés, par exemple, par sublimation.

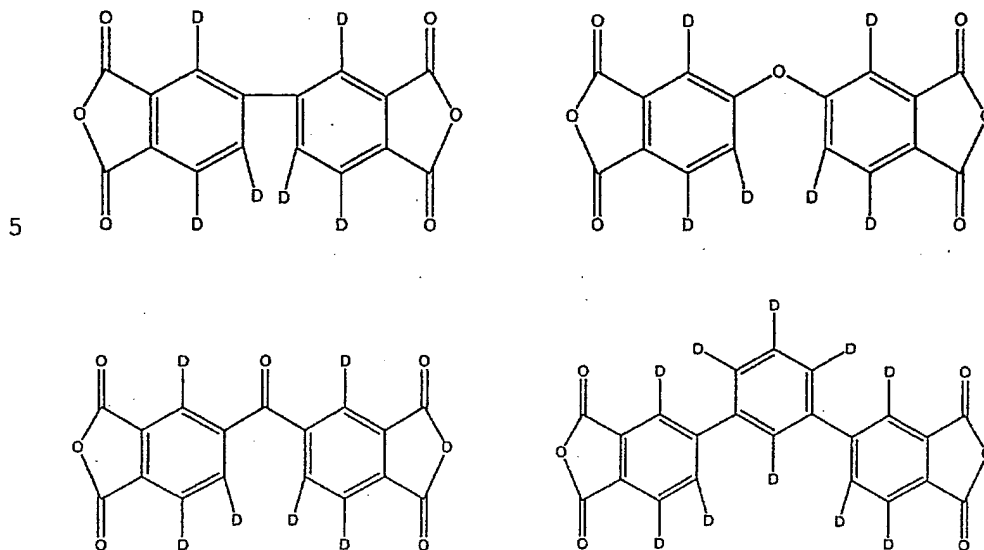
L'invention a également pour objet des monomères dianhydrides pouvant être utilisés dans le cadre du procédé de l'invention, répondant à la formule (V) suivante :



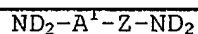
(V)

laquelle Y répond à la même définition que celle donnée précédemment.

Des monomères particuliers conformes à la formule (V) sont des monomères de formules suivantes :



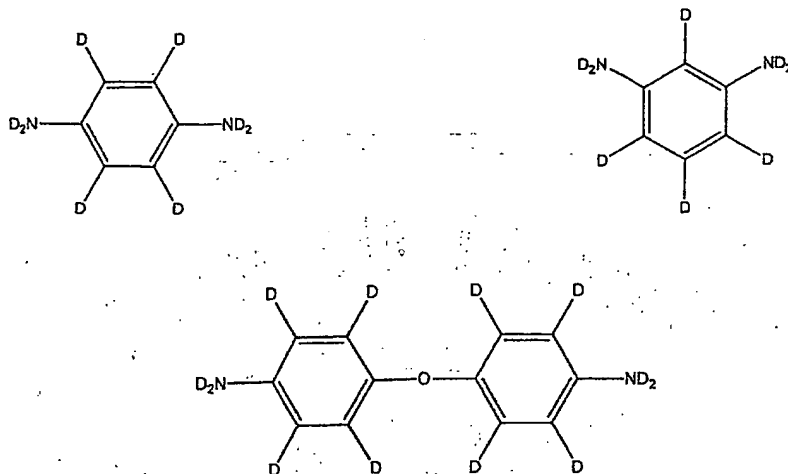
10 Les monomères diamines deutérés, pouvant être utilisés dans le cadre du procédé de l'invention, sont des monomères répondant à la formule générale (VI) suivante :



(VI)

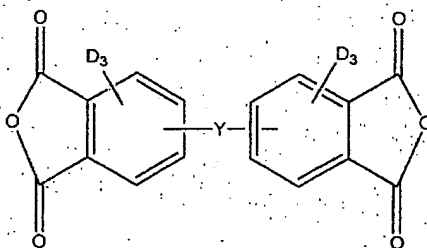
15 dans laquelle A^1 et Z répondent aux mêmes définitions que celles données précédemment.

Des monomères diamines particuliers conformes à la formule (VI) sont les monomères de formules suivantes :



5 Ces monomères diamines deutérés sont notamment disponibles chez Aldrich et CDN-Isotopes.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation de monomères de formule (V) :

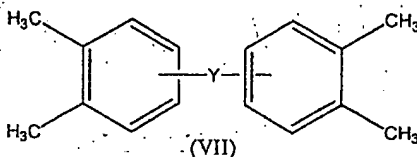


10

(V)

dans laquelle Y répond à la même formule que celle donnée précédemment, ledit procédé comprenant les étapes consistant à :

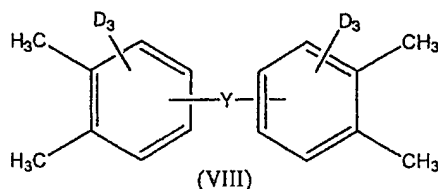
- soumettre un composé de formule (VII) :



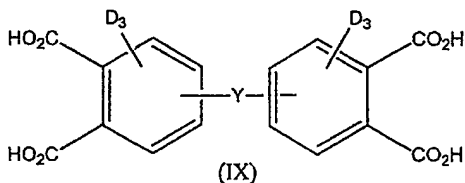
15

(VII)

à une deutération de façon à obtenir un composé de formule (VIII) :



- soumettre le composé précédemment obtenu à une oxydation, de manière à obtenir un composé de formule (IX) :



- soumettre le composé précédemment obtenu à une cyclodéshydratation, de façon à obtenir le composé de formule (V).

10 Les composés tétraméthylés de départ, représentés par la formule (VII) sont des composés disponibles commercialement chez Lancaster ou peuvent être préparés, le cas échéant, par des méthodes de synthèse à la portée de l'homme du métier. Ces composés

15 ~~de départ, conformément au procédé de l'invention,~~

subissent une étape de deutération totale des noyaux aromatiques sans deutération des groupes méthyles, de façon à obtenir les composés représentés par la formule (VIII). Cette étape de deutération est effectuée

20 avantageusement par chauffage à une température adéquate, par exemple de 250°C, du composé tétraméthylé de départ en milieu acide deutéré (tel qu'une solution de DCl) et en présence d'eau deutérée, sous une pression moyenne, c'est-à-dire une pression pouvant

25 s'échelonner jusqu'à 40-45 bars. Cette étape de

deutération est avantageusement mise en œuvre dans un appareil de Parr, qui est un appareil destiné aux réactions à réaliser sous pression moyenne. L'étape de deutération explicitée ci-dessus est décrite, plus en
5 détail, dans la publication de Werstiuk et al. « The High Temperature and Dilute Acid (HTDA) Procedure as a General Method of Replacing Aromatic Hydrogen by Deuterium », Can.J.Chem, vol 52, 2169-2171, 1973 [6].

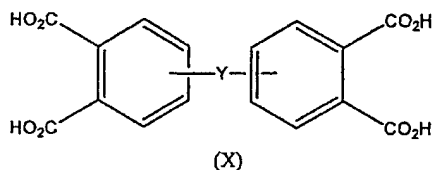
Les composés deutérés de formule (VIII)
10 subissent ensuite une étape d'oxydation destinée à transformer les groupes méthyles en groupes -COOH. Avantageusement, cette étape d'oxydation est mise en œuvre en faisant réagir le composé de formule (VIII) avec du permanganate de potassium en milieu biphasique
15 (phase aqueuse/phase organique) en présence d'un agent de transfert de phase. La phase organique peut se composer, par exemple, d'un solvant halogéné tel que le dichloroéthane et l'agent de transfert de phase peut être un sel d'ammonium, tel que le bromure de
20 tétrabutylammonium ou le bromure de cétyltriméthylammonium. De plus amples renseignements concernant cette étape d'oxydation, et notamment le mécanisme réactionnel mis en jeu, figurent dans la publication de Artamkina et al. dans « Oxidation of
25 Alkyl Aromatic Compounds With Potassium Permanganate Under The Conditions of Interphase Catalysis », traduit de Zhurnal Organicheskoi Khimii, vol.16, n°4, 99.698-702, April 1980 [7].

Enfin, le composé tétracarboxylique de
30 formule (IX) est soumis à une étape de cyclodéshydratation. Cette étape peut être effectuée

soit par sublimation du composé (IX), soit par chauffage en présence d'anhydride acétique, étape à l'issue de laquelle, l'on obtient les monomères dianhydrides perdeutérés souhaités.

5

Alternativement, le procédé de préparation d'un monomère de formule (V) peut consister à soumettre un composé de formule (X) :



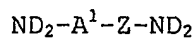
10

à une deutération des noyaux aromatiques, sous pression à des pressions supercritiques, de façon à obtenir le composé de formule (V) susmentionné.

On précise, que la pression supercritique correspond à une pression sensiblement égale à 220 bars. Les composés de formule (X) peuvent être disponibles commercialement chez Interchim ou préparés par des méthodes de synthèse classiques à la portée de l'homme du métier. L'étape de deutération est similaire à celle déjà décrite précédemment.

20

L'invention a trait également à un procédé de préparation de monomères de formule (VI) :

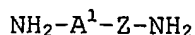


25

(VI)

dans laquelle A^1 et Z répondent aux mêmes définitions que celles données précédemment, ledit procédé comprenant les étapes consistant à :

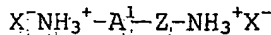
- faire réagir un composé de formule (XI):



(XI)

avec un acide minéral HX de façon à obtenir un sel d'ammonium de formule (XII) :

5

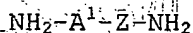


(XII)

dans laquelle X représente un halogénure, tel qu'un chlorure ou un bromure ;

10 faire réagir ledit sel d'ammonium avec de l'eau deutérée sous une pression adéquate, suivie d'une réaction avec une base de manière à obtenir le monomère de formule (VI).

15 Alternativement, le procédé de préparation d'un monomère de formule (VI) peut consister à faire réagir le composé de formule (XI) :



(XI).

20 avec de l'eau deutérée en milieu basique sous une pression adéquate pour obtenir un monomère de formule (VI).

Les composés de base de formule (XI) sont des composés disponibles commercialement chez Aldrich et Interchim. La préparation d'un sel d'ammonium
25 consiste à faire réagir sur le composé diamine de formule (XI) un acide tel que l'acide chlorhydrique. Le sel d'ammonium formé subit ensuite une étape de deutération consistant à échanger les hydrogènes portés par le ou les groupe(s) aromatique(s) et les groupes
30 amines par du deutérium par action de l'eau deutérée suivi d'une étape finale de traitement avec une base

telle que NaOH ou NaOD pour obtenir les monomères diamines deutérés souhaités. De préférence, l'étape de deutération est mise en œuvre à une température allant de 100 à 375°C sous une pression moyenne, par exemple de 15 à 50 bars voire jusqu'à 220 bars, de préférence, dans un appareil de Parr.

L'invention a trait à un film (ou membrane) à base de polyimide telle que définie précédemment.

On précise que, selon l'invention, on entend par film (ou membrane) une couche uniforme de polyimide sur un support, cette couche résultant d'un dépôt sur ledit support d'une solution de (polyamide-acide) définie précédemment ladite solution ayant subi un traitement d'imidisation totale. On précise que cette couche peut être maintenue sur le support (« film supporté ») ou peut être détachée de ce même support (« film autosupporté »).

Ce film peut être préparé par tout type de procédés connus de l'homme du métier.

En particulier, ces films peuvent être préparés par la technique du « hand-coating ». Cette technique consiste à déposer sur un support une solution de poly(amide-acide) telle que définie précédemment, le support pouvant être en un matériau tel que du verre. La solution est ensuite séchée, par exemple, à une température de 65 à 80°C, puis soumise à un programme de chauffage, par exemple, à une température de 100 à 400°C, afin d'imidiser le poly(amide-acide) en polyimide. Le support peut être

ensuite immergé dans l'eau, permettant au film perdeutééré de se décoller.

Le film peut être caractérisé par spectroscopie infrarouge, la spectroscopie infrarouge permettant notamment de détecter la présence du groupe imide par une bande d'absorption située à 1790 cm^{-1} et les bandes relatives aux liaisons C-D sortant dans la zone comprise entre 2000 et 2500 cm^{-1} .

Ces films présentent d'excellentes propriétés mécaniques, une excellente résistance à la température ainsi qu'une transparence dans la zone de 2500 à 3500 cm^{-1} .

Enfin, la présente invention a trait à l'utilisation des polyimides conformes à l'invention en tant que matériaux transparents dans la zone de 2500 à 3500 cm^{-1} .

BREVE DESCRIPTION DES DESSINS

L'invention va maintenant être décrite en référence aux exemples suivants donnés à titre illustratif et non limitatif.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

Les exemples 1 à 11 illustrent la préparation de polyimides conformes à l'invention.

Chacun de ces exemples illustre la préparation d'un intermédiaire poly(amide-acide), la transformation de cet intermédiaire en polyimide.

Chacun des polyimides préparés dans ces exemples ont été caractérisés par des essais

mécaniques, des essais thermiques et par spectroscopie infra-rouge.

Plus précisément, les polyimides préparés ont été caractérisés mécaniquement par traction sur des éprouvettes normalisées, découpées à l'emporte-pièce de manière à déterminer :

- le module d'Young E, exprimé en Gpa ;
- la contrainte à la rupture, exprimée en Mpa ;
- la déformation à la rupture, exprimée en %.

Les essais thermiques ont consisté à déterminer le coefficient d'expansion thermique (noté CTE et exprimé en 10^{-5} K), ce coefficient pouvant être déterminé de deux façons différentes :

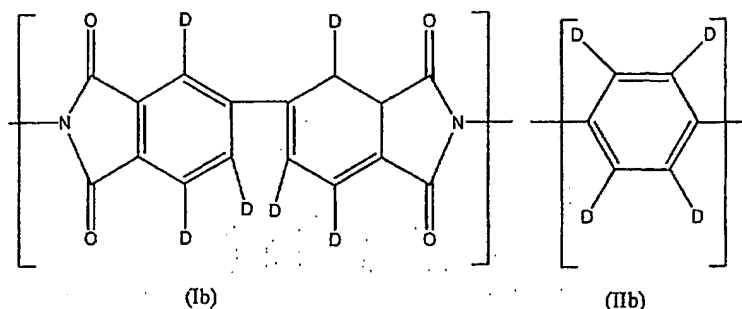
- soit par le biais d'un polyimide déposé sous forme de films sur un support ;
- soit par le biais d'un polyimide sous forme de film non supporté.

Enfin, les polyimides préparés ont été caractérisés par spectroscopie IR, de manière à démontrer la totale transparence de ces polyimides dans la zone s'échelonnant de 2500 à 3500 cm^{-1} .

EXEMPLE 1.

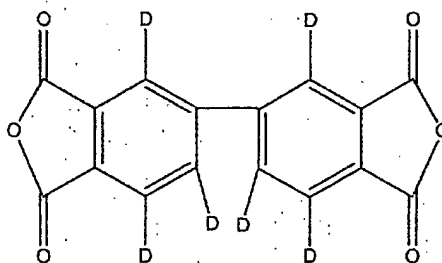
25

Cet exemple illustre la préparation d'un polyimide comportant un motif répétitif de formule (Ib) et un motif répétitif de formule (IIb) :

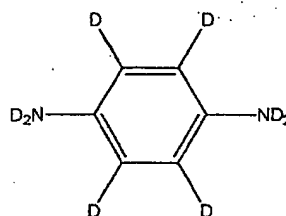


Les réactifs de base sont les suivants :

- 5 - le 3,3',4,4'-biphényltétracarboxylique dianhydride- d_6 (abrégé BPDA- d_6) de formule :



- le p-phénylène diamine- d_8 (abrégé p-PDA- d_8) de formule :



10

Dans un tricol de 250 mL placé sous un courant d'argon contenant la diamine perdeutérée p-PDA- d_8 , purifiée au préalable par sublimation, et mise en solution dans de la N-méthylpyrrolidone (NMP) anhydre, on ajoute progressivement la dianhydride perdeutérée, le BPDA- d_6 , en quantités stoechiométriques afin

15

d'atteindre la concentration voulue. Le milieu réactionnel est ensuite laissé sous agitation et à température ambiante durant 20 à 24 heures.

Au terme de cette étape, la solution de
5 poly(amide-acide) obtenue de couleur jaune clair et visqueuse (valeur de viscosité inhérente comprise entre 230 et 280 mL.g⁻¹ sur une solution à 5 g.L⁻¹ et à 30°C) est versée dans un flacon spécifique en verre.

Ensuite, un film de la solution de
10 poly(amide-acide) obtenu est déposé sur une plaque de verre, ladite plaque étant munie de cales d'épaisseur de 20 à 30 µm correspondant à l'épaisseur désirée du film. On place ensuite la plaque de verre sur une plaque thermo-régulée pour réaliser la phase de
15 séchage. Le cycle thermique de séchage est réalisé entre 50 et 80°C par paliers. Le film obtenu après séchage est placé dans une étuve pour réaliser une étape de recuit. Cette étape permet de convertir le film de poly(amide-acide) en polyimide par une réaction
20 de cyclodéshydratation. Le cycle thermique de recuit est compris entre 100 et 300°C avec une vitesse de

montée en température de 1 à 5°C par minute. La plaque est ensuite immergée dans un bain d'eau afin de décoller le film en polyimide de la plaque de verre.

25

Le film obtenu de BPDA-d₆/PDA-d₈ subit les analyses suivantes :

- un spectre IR réalisé en transmission ;
- des tests mécaniques conduisant à des
30 valeurs de modules d'Young, de contrainte à la rupture et de déformation à la rupture ;

- une mesure de coefficient d'expansion thermique, selon deux méthodes : la méthode non supportée et la méthode supportée.

5 Le tableau 1 ci-dessous regroupe les résultats relatifs aux analyses susmentionnées.

TABEAU 1.

Produit de l'exemple 1 BPDA-d ₆ /pPDA-d ₈	Valeur
Module de Young E (en Gpa)	8
Contrainte à la rupture σ_r (en Mpa)	335
Déformation à la rupture ϵ_r (en %)	20
Coefficient d'expansion thermique ($10^{-5} \text{ }^\circ\text{K}$)	0,4-1,7
Longueur d'onde de vibration des liaisons C-D (en cm^{-1})	2247

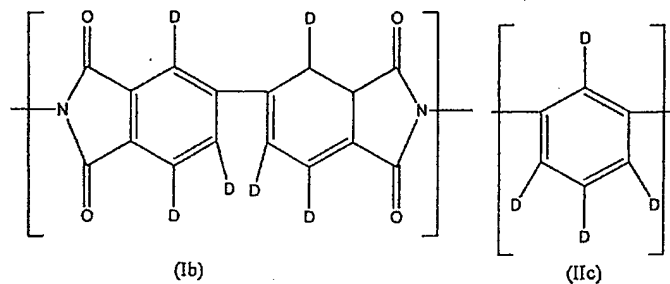
10 Ainsi, le spectre IR du produit de l'exemple 1 présente un pic d'absorption à 2247 cm^{-1} correspondant à l'absorption d'une liaison carbone-deutérium aromatique et ne présente pas de pics d'absorption correspondant aux liaisons C-H aromatiques
15 à 3080 cm^{-1} . Ce produit présente une totale transparence (c'est-à-dire aucune atténuation optique) dans la zone de 2500 à 3500 cm^{-1} .

Ce produit présente également d'excellentes propriétés mécaniques (contrainte à la rupture de 335 MPa) par rapport à des produits de l'art antérieur.

5 EXEMPLE 2.

Cet exemple illustre la préparation d'un polyimide comprenant un motif répétitif de formule (Ib) et un motif répétitif de formule (IIc) :

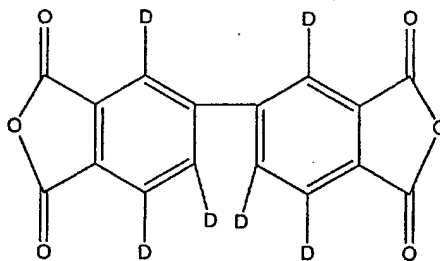
10



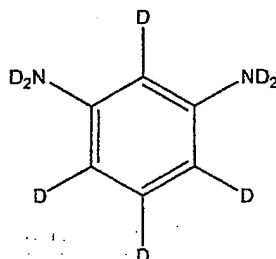
Les réactifs de base sont les suivants :

15

- le 3,3',4,4'-biphényltétracarboxylique dianhydride- d_6 (abrégé BPDA- d_6) de formule :



- le m-phénylène diamine- d_8 (abrégé p-PDA- d_8) de formule :



Le polyimide décrit ci-dessus, intitulé BPDA-d₆/m-PDA-d₈, est préparé selon le même mode opératoire que celui de l'exemple 1 et subit les mêmes analyses.

Le tableau 2 ci-dessous regroupe les résultats relatifs aux analyses susmentionnées.

10

TABLEAU 2

Produit de l'exemple 2 BPDA-d ₆ /mPDA-d ₈	Valeur
Module de Young E (en Gpa)	8
Contrainte à la rupture σ_r (en Mpa)	340
Déformation à la rupture ϵ_r (en %)	20
Coefficient d'expansion thermique ($10^{-5} \text{ }^\circ\text{K}$)	0,1-1,9
Longueur d'onde de vibration des liaisons C-D (en cm^{-1})	2255

Ce produit présente une transparence dans la zone de 2500 à 3500 cm^{-1} .

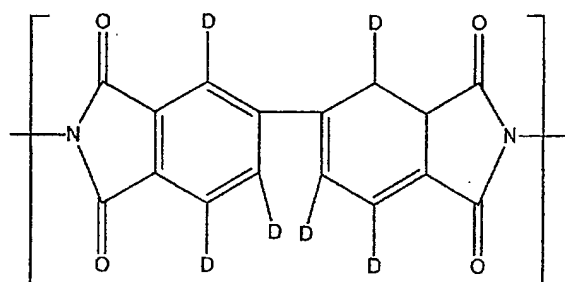
Ce produit présente également d'excellentes propriétés mécaniques (telles qu'une contrainte à la rupture de 340 MPa) par rapport à des produits de l'art antérieur.

5

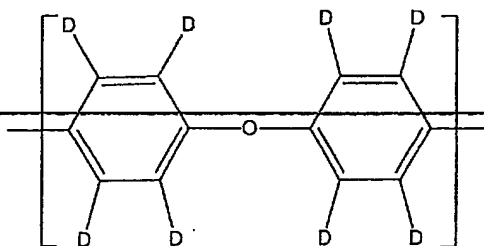
EXEMPLE 3.

Cet exemple illustre la préparation d'un polyimide comprenant un motif répétitif de formule (Ib) et un motif répétitif de formule (IIId) :

10



(Ib)

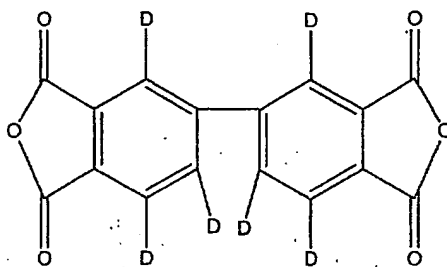


(IIId)

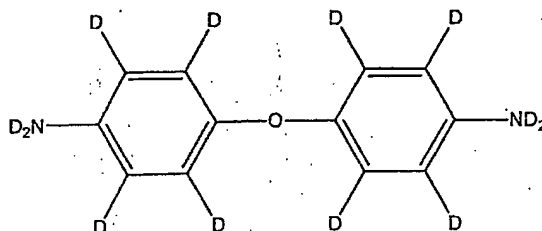
Les réactifs de base sont les suivants :

15

- le 3,3',4,4'-biphényltétracarboxylique dianhydride-d₆ (abrégé BPDA-d₆) de formule :



- l'oxydianiline- d_{12} (abrégé ODA- d_{12}) de
formule :



5

Le polyimide décrit ci-dessus, intitulé BPDA- d_6 /ODA- d_{12} , est préparé selon le même mode opératoire que celui de l'exemple 1 et subit les mêmes analyses.

10

Le tableau 3 ci-dessous regroupe les résultats relatifs aux analyses susmentionnées.

TABLEAU 3

Produit de l'exemple 3 BPDA-d ₆ /ODA-d ₁₂	Valeur
Module de Young E (en Gpa)	4
Contrainte à la rupture σ_r (en Mpa)	120
Déformation à la rupture ϵ_r (en %)	20
Coefficient d'expansion thermique ($10^{-5} \text{ }^\circ\text{K}$)	1,7-5,0
Longueur d'onde de vibration des liaisons C-D (en cm^{-1})	2254

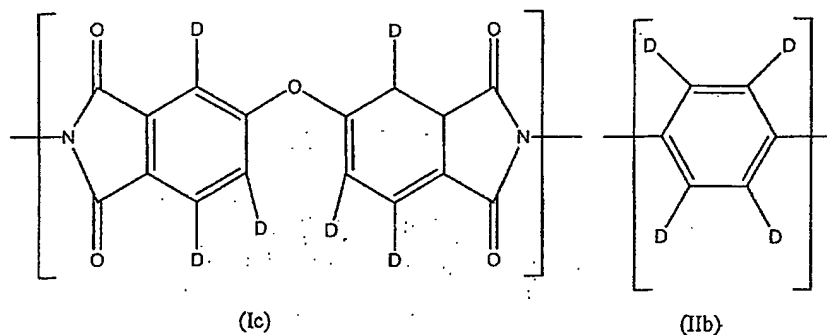
5 Ce produit présente une transparence dans la zone de 2500 à 3500 cm^{-1} .

Ce produit présente également de meilleures propriétés mécaniques (contrainte à la rupture de 120 MPa) que les produits de l'art antérieur.

10 EXEMPLE 4.

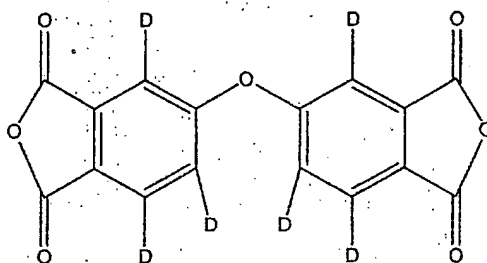
Cet exemple illustre la préparation d'un polyimide comportant un motif répétitif de formule (Ic) et un motif répétitif de formule (IIb) :

15

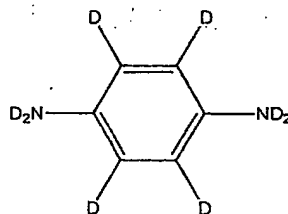


Les réactifs de base sont les suivants :

5. - le dianhydride bis(3,4-dicarboxyphénylène)éther- d_6 (abrégé ODPA- d_6) de formule:



- le p-phénylène diamine- d_8 (abrégé p-PDA- d_8) de formule :



10

Le polyimide décrit ci-dessus, intitulé ODPA- d_6 /PDA- d_8 , est préparé selon le même mode opératoire que celui de l'exemple 1 et subit les mêmes analyses.

15

Le tableau 4 ci-dessous regroupe les résultats relatifs aux analyses susmentionnées.

TABLEAU 4

Produit de l'exemple 4 ODPA-d ₆ /PDA-d ₈	Valeur
Module de Young E (en Gpa)	6
Contrainte à la rupture σ_r (en Mpa)	180
Déformation à la rupture ϵ_r (en %)	15
Coefficient d'expansion thermique ($10^{-5} \text{ }^\circ\text{K}$)	2,6
Longueur d'onde de vibration des liaisons C-D (en cm^{-1})	2260

5

Ce produit présente une transparence dans la zone de 2500 à 3500 cm^{-1} .

Ce produit présente également de très
bonnes propriétés mécaniques (contrainte à la rupture
de 180 MPa) par rapport à des produits de l'art
antérieur.

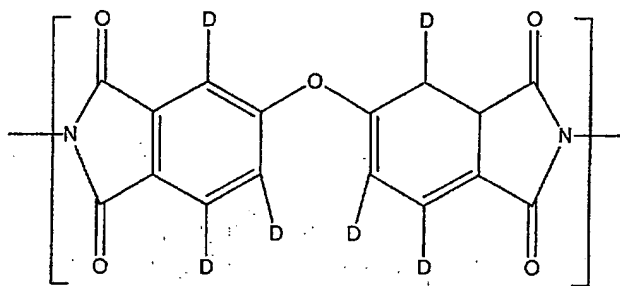
10

EXEMPLE 5.

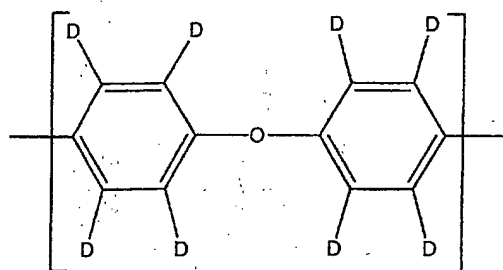
15

Cet exemple illustre la préparation d'un polyimide comportant un motif répétitif de formule (Ic) et un motif répétitif de formule (IIId) :

38



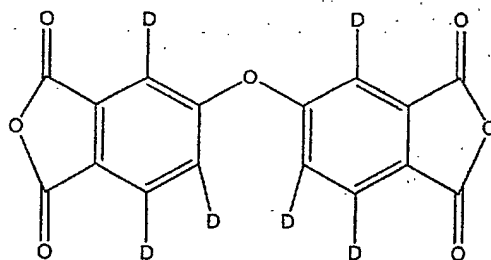
(Ic)



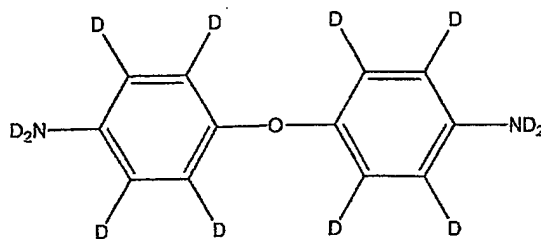
(IIId)

Les réactifs de base sont les suivants :

- 5 - le dianhydride bis(3,4-dicarboxyphénylène)éther- d_6 (abrégé ODPA- d_6) de formule :



- l'oxydianiline- d_{12} (abrégé ODA- d_{12}) de formule :



Le polyimide décrit ci-dessus, intitulé ODPA-d₆/ODA-d₈, est préparé selon le même mode opératoire que celui de l'exemple 1 et subit les mêmes analyses.

Le tableau 5 ci-dessous regroupe les résultats relatifs aux analyses susmentionnées.

10

TABLEAU 5

Produit de l'exemple 5 ODPA-d ₆ /ODA-d ₈	Valeur
Module de Young E (en Gpa)	3
Contrainte à la rupture σ_r (en Mpa)	140
Déformation à la rupture ϵ_r (en %)	70
Coefficient d'expansion thermique ($10^{-5} \text{ }^\circ\text{K}$)	4
Longueur d'onde de vibration des liaisons C-D (en cm^{-1})	2255

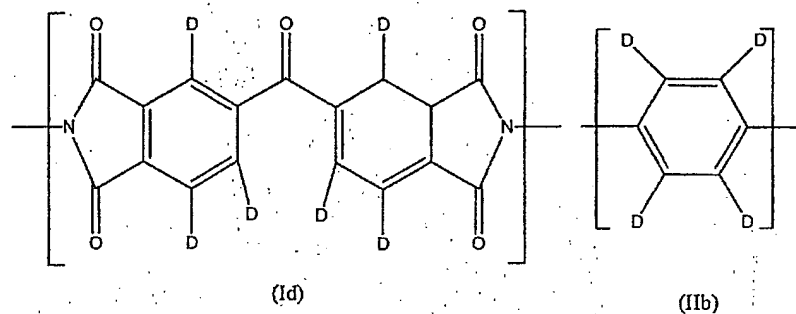
Ce produit présente une transparence dans la zone de 2500 à 3500 cm^{-1} .

Ce produit présente également de meilleures propriétés mécaniques (contrainte à la rupture de 140 MPa) que les produits de l'art antérieur.

5 EXEMPLE 6.

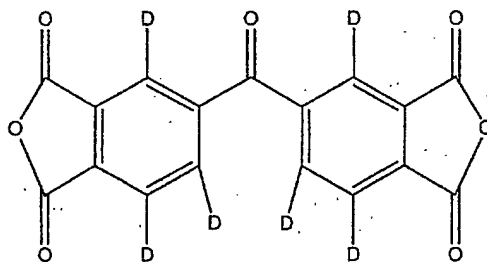
Cet exemple illustre la préparation d'un polyimide comprenant un motif répétitif de formule (Id) et un motif répétitif de formule (IIb) :

10

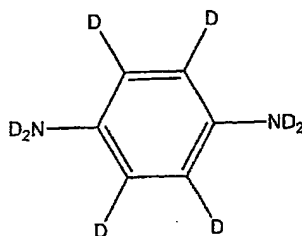


Les réactifs de base sont les suivants :

- 15 - le dianhydride-3,3',4,4'-benzophénone-
d₆ (abrégé BTDA-d₆) de formule :



- le p-phénylène diamine-d₈ (abrégé p-PDA-d₈) de formule :



Le polyimide décrit ci-dessus, intitulé BTDA-d₆/pPDA-d₈, est préparé selon le même mode opératoire que celui de l'exemple 1 et subit les mêmes analyses.

Le tableau 6 ci-dessous regroupe les résultats relatifs aux analyses susmentionnées.

10

TABLEAU 6

Produit de l'exemple 6 BTDA-d ₆ /pPDA-d ₄	Valeur
Module de Young E (en Gpa)	7
Contrainte à la rupture σ_r (en Mpa)	175
Déformation à la rupture ϵ_r (en %)	10
Coefficient d'expansion thermique ($10^{-5} \text{ }^\circ\text{K}$)	1,7-4
Longueur d'onde de vibration des liaisons C-D (en cm^{-1})	2251

Ce produit présente une transparence dans la zone de 2500 à 3500 cm^{-1} .

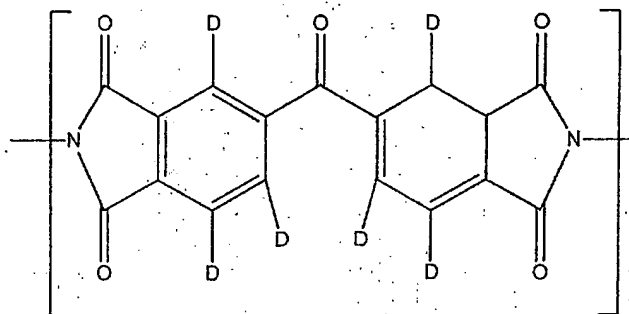
Ce produit présente également de très bonnes propriétés mécaniques (contrainte à la rupture de 175 MPa) par rapport à des produits de l'art antérieur.

5

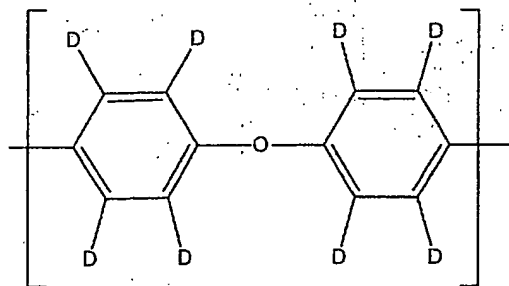
EXEMPLE 7.

Cet exemple illustre la préparation d'un polyimide comprenant un motif répétitif de formule (Id) et un motif répétitif de formule (IIId) :

10



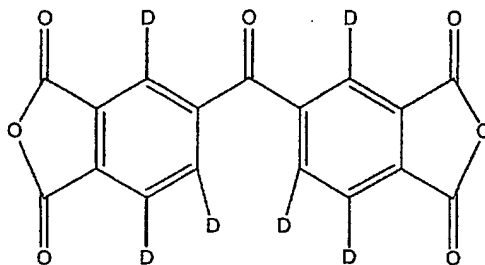
(Id)



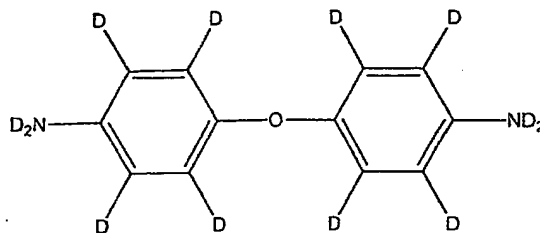
(IIId)

Les réactifs de base sont les suivants :

- le dianhydride-3,3',4,4'-benzophénone-
15 d₆ (abrégé BTDA-d₆) de formule :



- l'oxydianiline- d_{12} (abrégé ODA- d_{12}) de
formule :



5
Le polyimide décrit ci-dessus, intitulé
BTDA- d_6 /ODA- d_8 , est préparé selon le même mode
opératoire que celui de l'exemple 1 et subit les mêmes
10 analyses.

Le tableau 7 ci-dessous regroupe les
résultats relatifs aux analyses susmentionnées.

TABLEAU 7

Produit de l'exemple 7 BTDA-d ₆ /ODA-d ₈	Valeur
Module de Young E (en Gpa)	3
Contrainte à la rupture σ_r (en Mpa)	135
Déformation à la rupture ε_r (en %)	60
Coefficient d'expansion thermique ($10^{-5} \text{ }^\circ\text{K}$)	3,5-5
Longueur d'onde de vibration des liaisons C-D (en cm^{-1})	2256

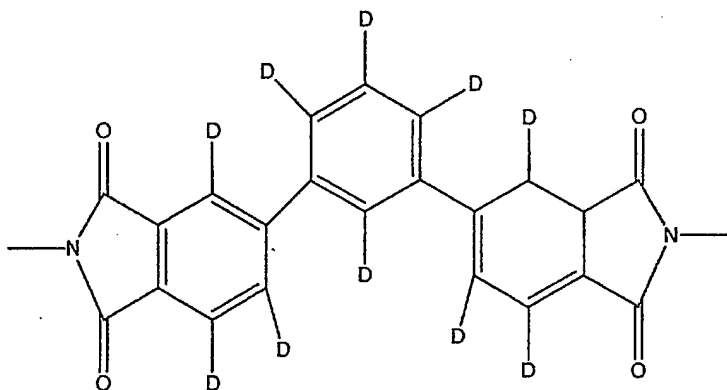
5 Ce produit présente une transparence dans la zone de 2500 à 3500 cm^{-1} .

Ce produit présente également de meilleures propriétés mécaniques que des produits de l'art antérieur.

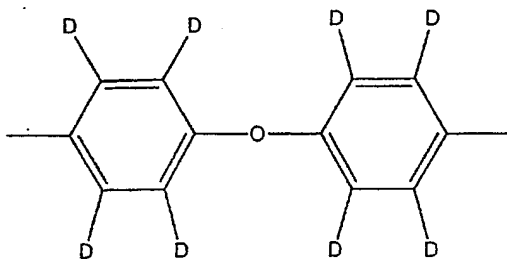
10 EXEMPLE 8.

Cet exemple illustre la préparation d'un polyimide comprenant un motif répétitif de formule (Ie) et un motif répétitif de formule (IIId) :

45



(Ie)

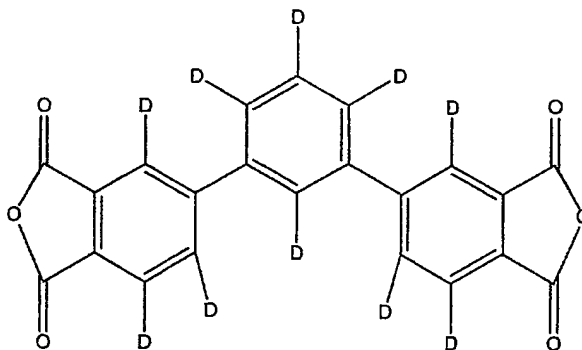


(IIId)

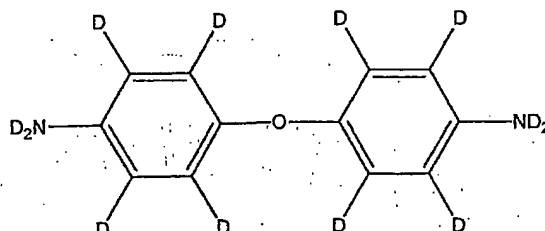
Les réactifs de base sont les suivants :

- le dianhydride-3,3'',4,4''-m-

5 terphénylique d_{10} (abrégé MTPDA d_{10}) de formule :



- l'oxydianiline- d_{12} (abrégé ODA- d_{12}) de formule :



5 Le polyimide décrit ci-dessus, intitulé MTPDA- d_6 /ODA- d_8 , est préparé selon le même mode opératoire que celui de l'exemple 1 et subit les mêmes analyses.

10 Le tableau 8 ci-dessous regroupe les résultats relatifs aux analyses susmentionnées.

TABLEAU 8

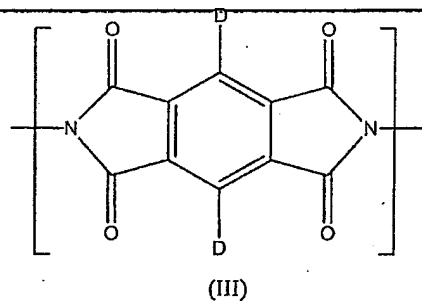
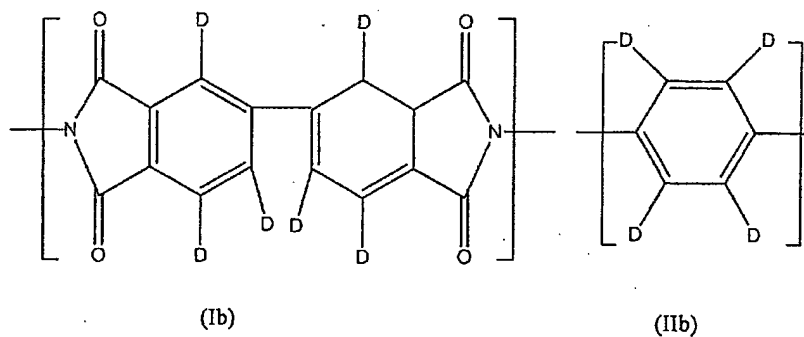
Produit de l'exemple 8 MTPDA- d_6 /ODA- d_8	Valeur
Module de Young E (en Gpa)	3
Contrainte à la rupture σ_r (en Mpa)	130
Déformation à la rupture ϵ_r (en %)	40
Coefficient d'expansion thermique ($10^{-5} \text{ } ^\circ\text{K}$)	2-4
Longueur d'onde de vibration des liaisons C-D (en cm^{-1})	2240

Ce produit présente une transparence dans la zone de 2500 à 3500 cm^{-1} .

Ce produit présente également de meilleures propriétés mécaniques (contrainte à la rupture de 130 5 Mpa) que des produits de l'art antérieur.

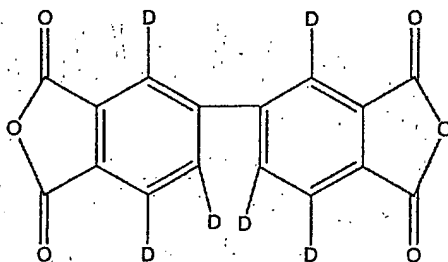
EXEMPLE 9.

Cet exemple illustre la préparation d'un 10 polyimide comprenant un motif répétitif de formule (Ib), un motif répétitif de formule (IIb) et un motif répétitif de formule (III) :

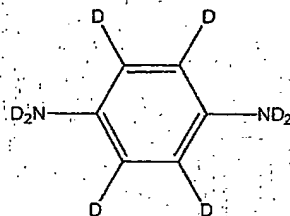


Les réactifs de base sont les suivants :

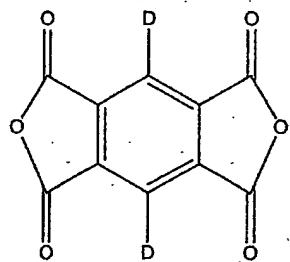
- le 3,3',4,4'-biphényltétracarboxylique dianhydride- d_6 (abrégé BPDA- d_6) de formule :



- le p-phénylène diamine- d_8 (abrégé p-PDA- d_8) de formule :



- le dianhydride pyroméllitique deutéré- d_2 (PMDa- d_2) de formule:



Le polyimide décrit ci-dessus, intitulé BPDA- d_6 -PMDA- d_2 -pPDA- d_8 , est préparé selon le même mode opératoire que celui des l'exemple 1 et subit les mêmes analyses.

Le tableau 9 ci-dessous regroupe les résultats relatifs aux analyses susmentionnées.

TABLEAU 9

Produit de l'exemple 9 BPDA-d ₆ -PMDA-d ₂ -pPDA-d ₈	Valeur
Module de Young E (en Gpa)	8
Contrainte à la rupture σ_r (en Mpa)	300
Déformation à la rupture ϵ_r (en %)	25
Coefficient d'expansion thermique ($10^{-5} \text{ }^\circ\text{K}$)	1,3
Longueur d'onde de vibration des liaisons C-D (en cm^{-1})	2257

5

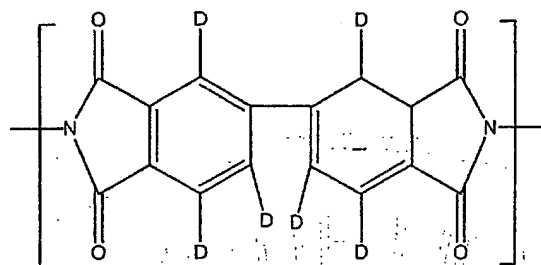
Ce produit présente une transparence dans la zone de 2500 à 3500 cm^{-1} .

Ce produit présente également d'excellentes propriétés mécaniques (contrainte à la rupture 300 MPa)

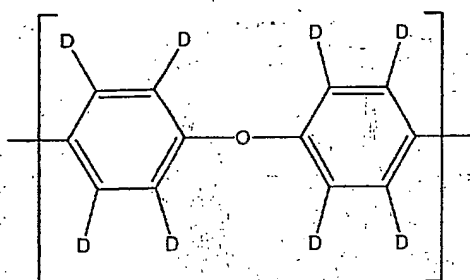
10 par rapport à des produits de l'art antérieur.

EXEMPLE 10.

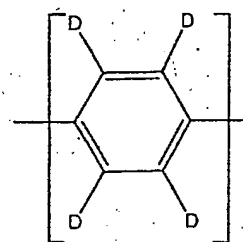
15 Cet exemple illustre la préparation d'un polyimide comprenant un motif répétitif de formule (Ib), un motif répétitif de formule (IIb) et un motif répétitif de formule (IIId) :



(Ib)



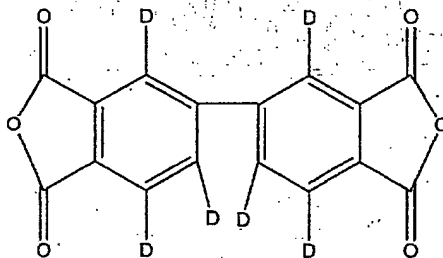
(IIId)



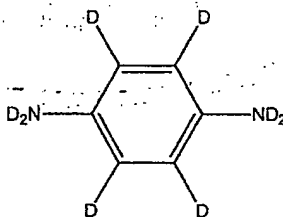
(IIb)

Les réactifs de base sont les suivants :

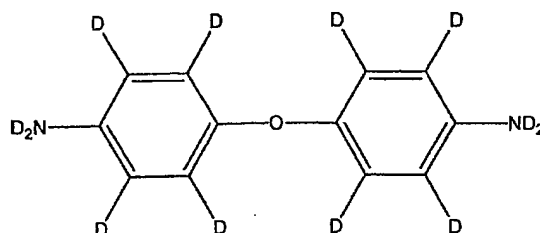
- 5 - le 3,3',4,4'-biphényltétracarboxylique dianhydride- d_6 (abrégé BPDA- d_6) de formule :



- le p-phénylène diamine- d_8 (abrégé p-PDA- d_8) de formule :



- l'oxydianiline- d_{12} (abrégé ODA- d_{12}) de formule :



5 Le polyimide décrit ci-dessus, intitulé BPDA- d_6 -pPDA- d_8 -ODA- d_{12} , est préparé selon le même mode opératoire que celui de l'exemple 1 et subit les mêmes analyses.

10 Le tableau 10 ci-dessous regroupe les résultats relatifs aux analyses susmentionnées.

TABLEAU 10

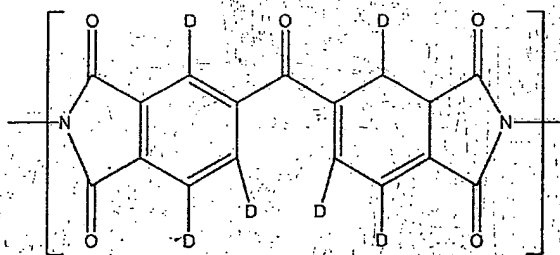
Produit de l'exemple 10 BPDA- d_6 -pPDA- d_8 -ODA- d_{12}	Valeur
Module de Young E (en Gpa)	7
Contrainte à la rupture σ_r (en Mpa)	210
Déformation à la rupture ϵ_r (en %)	35
Coefficient d'expansion thermique ($10^{-5} \text{ }^\circ\text{K}$)	0,5
Longueur d'onde de vibration des liaisons C-D (en cm^{-1})	2255

Ce produit présente une transparence dans la zone de 2500 à 3500 cm^{-1} .

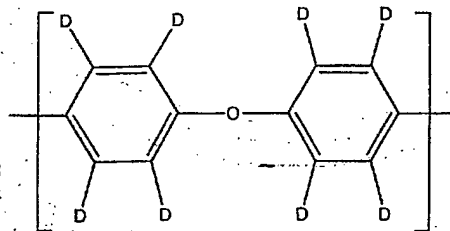
Ce produit présente également de très bonnes propriétés mécaniques (contrainte à la rupture de 210 MPa) par rapport à des produits de l'art antérieur.

EXEMPLE 11.

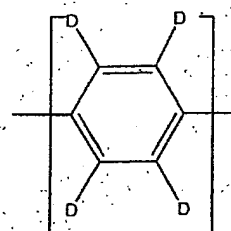
Cet exemple illustre la préparation d'un polyimide comprenant un motif répétitif de formule (Id), un motif répétitif de formule (IIb) et un motif répétitif de formule (IIc) :



(Id)



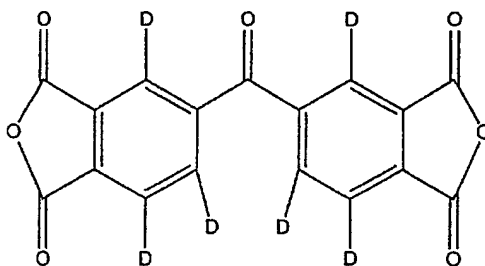
(IIc)



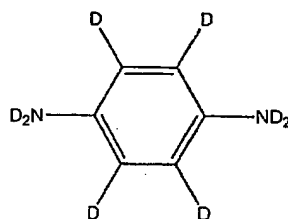
(IIb)

Les réactifs de base sont les suivants :

- le dianhydride-3,3',4,4'-benzophénone- d_6 (abrégé BTDA- d_6) de formule :

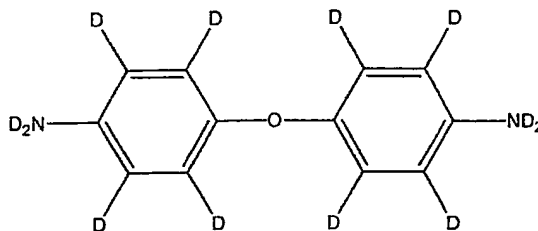


- le p-phénylène diamine- d_8 (abrégé p-PDA- d_8) de formule :



5

- l'oxydianiline- d_{12} (abrégé ODA- d_{12}) de formule :



10 Le polyimide décrit ci-dessus, intitulé BTDA- d_2 -pPDA- d_8 -ODA- d_{12} , est préparé selon le même mode opératoire que celui de l'exemple 1 et subit les mêmes analyses.

15 Le tableau 11 ci-dessous regroupe les résultats relatifs aux analyses susmentionnées.

TABLEAU 11

Produit de l'exemple 11 BTDA-d ₂ -pPDA-d ₈ -ODA-d ₁₂	Valeur
Module de Young E (en Gpa)	5
Contrainte à la rupture σ_r (en Mpa)	145
Déformation à la rupture ε_r (en %)	25
Coefficient d'expansion thermique ($10^{-5} \text{ }^\circ\text{K}$)	2
Longueur d'onde de vibration des liaisons C-D (en cm^{-1})	2262

Ce produit présente une transparence dans la zone de 2500 à 3500 cm^{-1} .

Ce produit présente également de meilleures propriétés mécaniques que des produits de l'art antérieur.

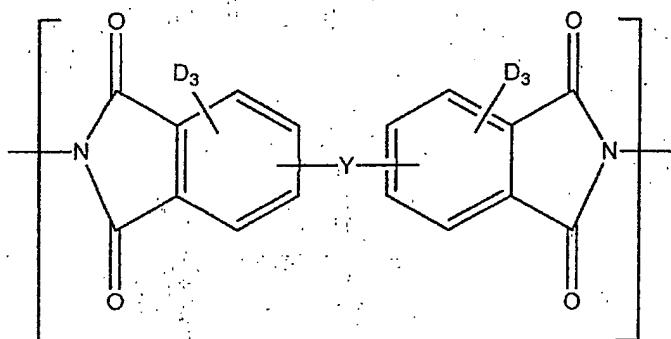
Références citées.

- [1] Kitano, Reports on Progress in Polymer Physics in
Japan, vol 43, 2000 ;
5
- [2] Saint-Clair et al., Sampe Journal, August 1985, pp
28-33 ;
- [3] US 5,233,018 ;
10
- [4] US 6,048,986 ;
- [5] Wallace et al., Nuclear Instruments and Methods in
Physics Research B 103 (1995), 435-439 ;
15
- [6] Werstiuk et al., Can.J.Chem, vol 52, 2169-2171,
1973 ;
- [7] Artamkina et al., traduit de Zhurnal Organicheskoi
20 Khimii, vol.16, n°4, 99.698-702, April 1980.
-

REVENDICATIONS

1. Polyimide deutéré, dont le squelette comprend une alternance entre:

- au moins un motif répétitif répondant à la formule (I) suivante :



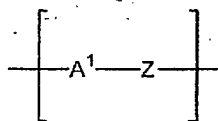
(I)

dans laquelle :

- Y représente une liaison simple ou un groupe espaceur ; et

10

- au moins un motif répétitif répondant à la formule (II) suivante :



(II)

dans laquelle :

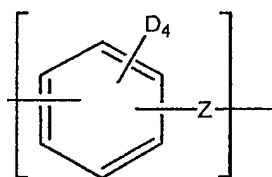
15

- A¹ représente un groupe aromatique perdeutééré comportant de 6 à 10 atomes de carbone ; et
- Z représente une liaison simple ou un groupe choisi parmi -O-C₆D₄-, -CO-C₆D₄-, -C₆D₄-.

20

2. Polyimide deutéré selon la revendication 1, dans lequel Y, lorsque Y est un groupe espaceur, est un groupe choisi parmi -O-, -CD₂-, -CO-, -SO₂-, -C₆D₄-.

5 3. Polyimide deutéré selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le motif répétitif conforme à la formule (II) est un motif répétitif de formule (IIa) suivante:

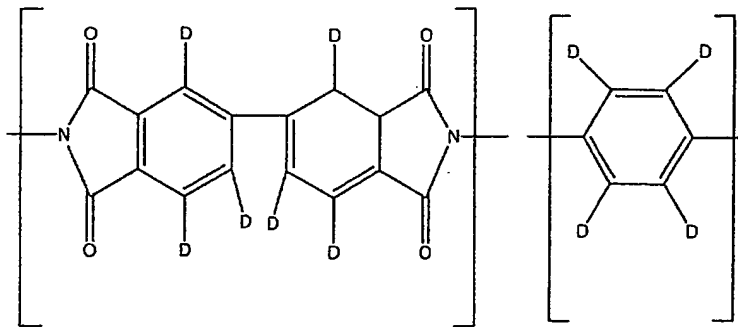


(IIa)

dans laquelle Z répond à la même définition que celle donnée dans la revendication 1.

15 4. Polyimide deutéré selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, choisi dans le groupe constitué des polyimides comprenant :

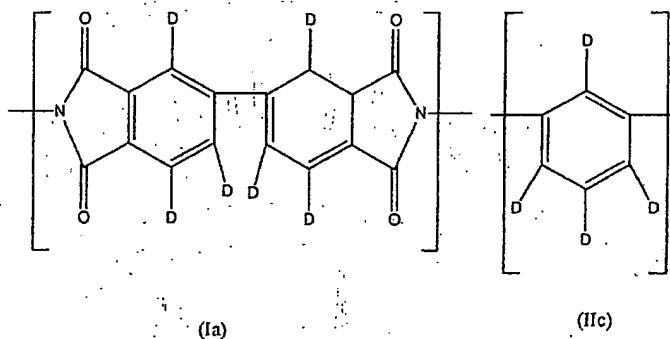
- un motif de formule (Ia) et un motif répétitif de formule (IIb) suivantes :



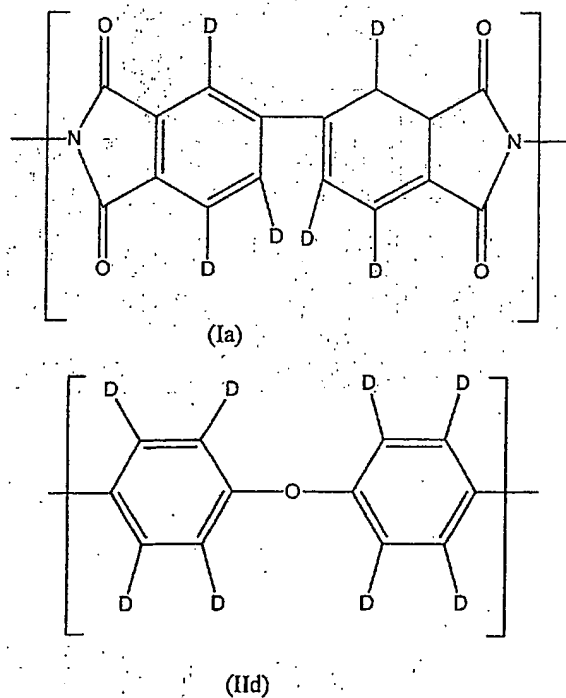
(Ia)

(IIb)

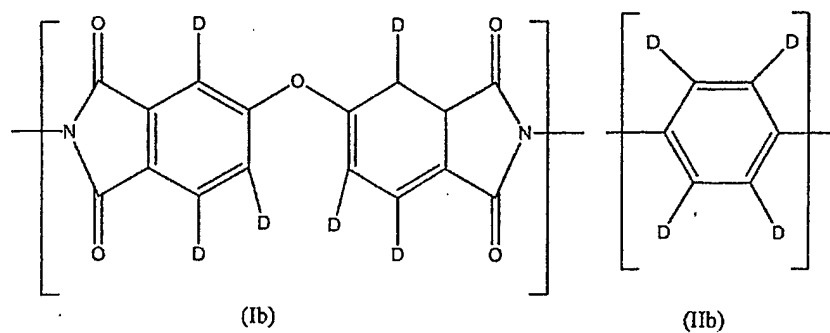
- un motif répétitif de formule (Ia) et un motif répétitif de formule (IIc) suivantes :



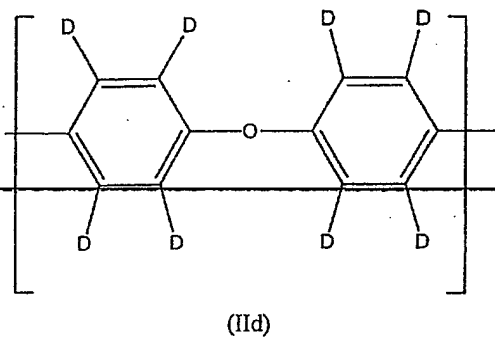
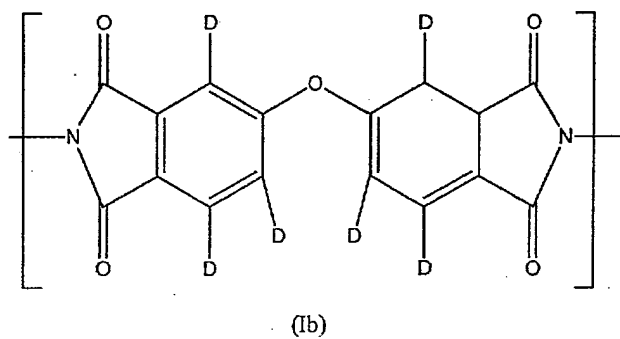
5. - un motif répétitif de formule (Ia) et un motif répétitif de formule (IIId) :



- un motif répétitif de formule (Ib) et un motif répétitif de formule (IIb) :



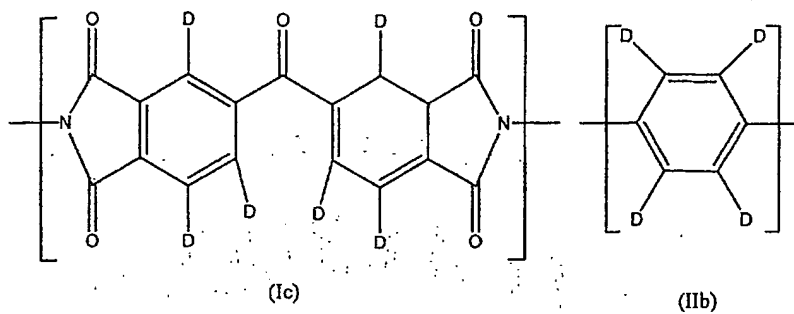
- un motif répétitif de formule (Ib) et un motif répétitif de formule (IIId) :



5

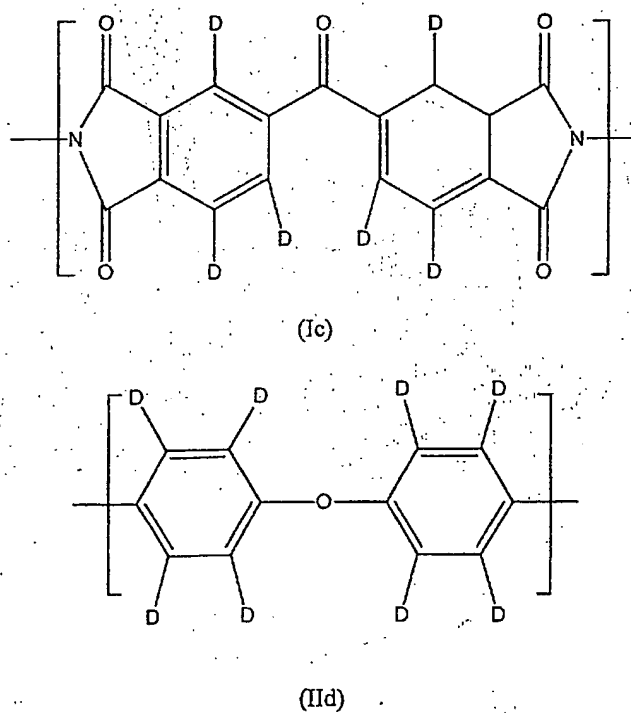
- un motif répétitif de formule (Ic) et un motif répétitif de formule (IIb) :

60



- un motif répétitif de formule (Ic) et un motif répétitif de formule (IIId) :

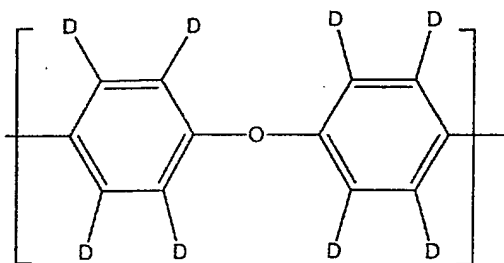
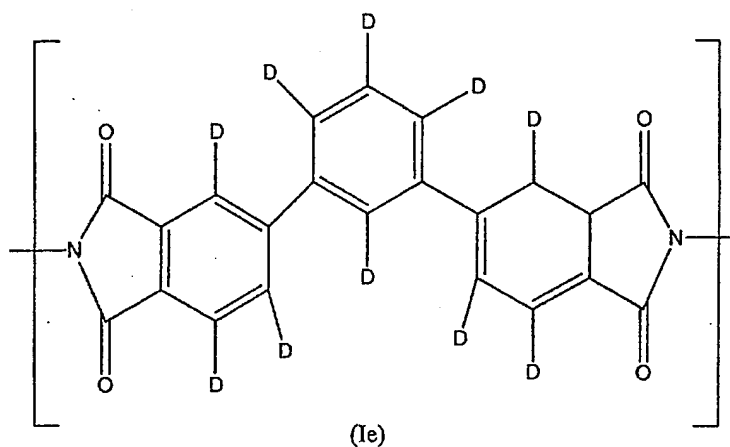
5



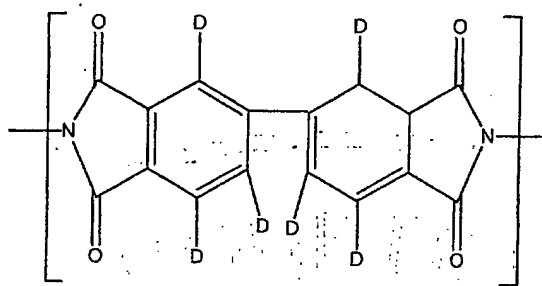
- un motif répétitif de formule (Ie) et un motif répétitif de formule (IIId) :

10

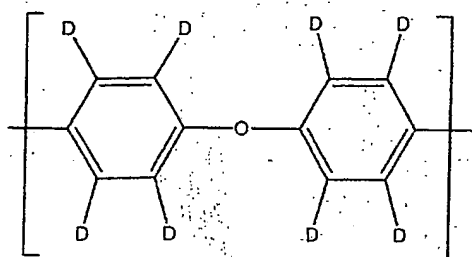
61



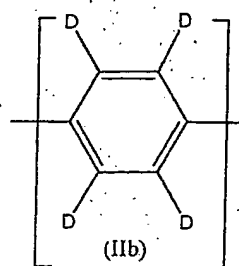
- un motif répétitif de formule (Ib), un motif répétitif de formule (IIb) et un motif répétitif de formule (IIId) :



(Ib)



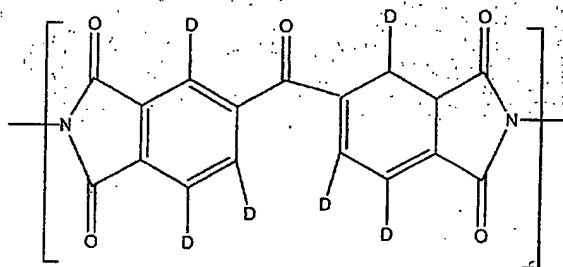
(IIId)



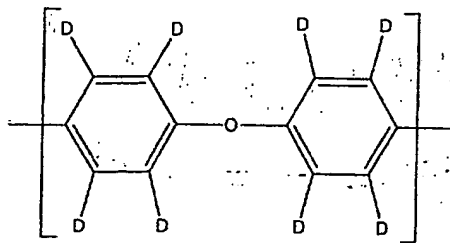
(IIb)

- un motif répétitif de formule (Id), un motif répétitif de formule (IIb) et un motif répétitif de formule (IIId) :

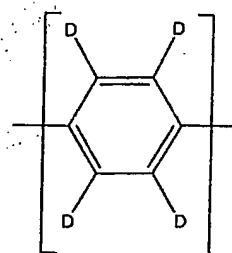
5



(Id)

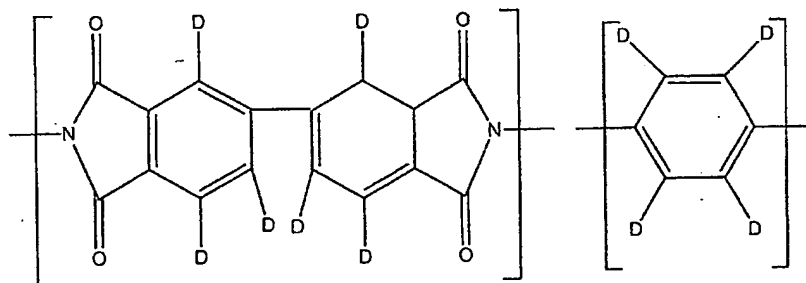


(IIId)



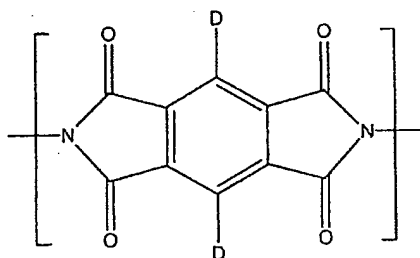
(IIb)

- un motif répétitif de formule (Ib), un motif répétitif de formule (IIb) et un motif répétitif de formule (III) :



(Ib)

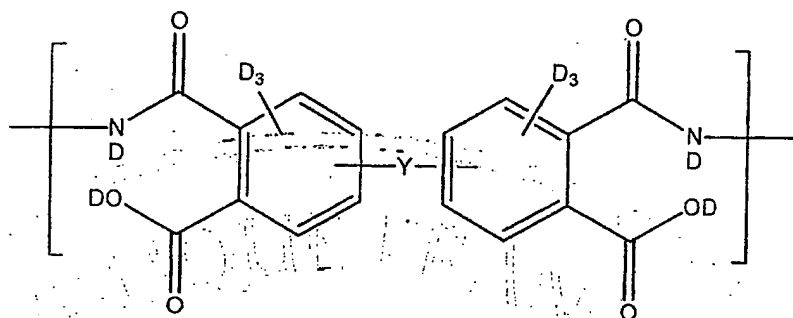
(IIb)



(III)

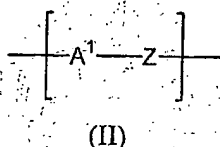
5

5. Procédé de préparation d'un polyimide deutéré selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, ledit procédé comprenant une étape consistant à
 10 traiter par un chauffage à une température adéquate une solution d'un poly(amide-acide), ledit poly(amide-acide) comprenant une alternance entre au moins un motif répétitif de formule (IV) :



dans laquelle Y répond à la même définition que celle donnée dans la revendication 1 ; et

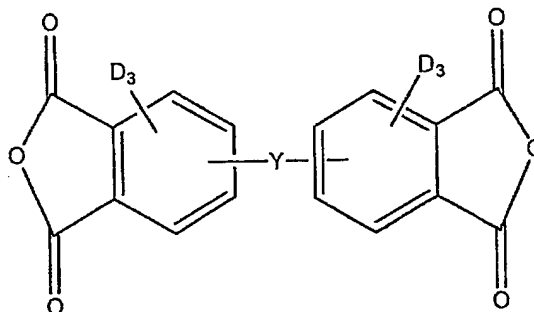
5 au moins un motif répétitif de formule (II) :



dans laquelle A¹ et Z répondent aux mêmes définitions que celles données dans la revendication 1,
 10 la température de chauffage adéquate étant déterminée de manière à obtenir une imidisation totale dudit poly(acide-amide).

6. Procédé de préparation selon la
 15 revendication 5, dans lequel la température de chauffage adéquate est une température allant de 80 à 400 °C.

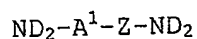
7. Procédé de préparation selon la
 20 revendication 5 ou 6, dans lequel la solution de poly(acide-amide) est préparée par polycondensation dans un solvant d'au moins un monomère de formule (V) suivante :



(V)

dans laquelle Y répond à la même définition que celle donnée dans la revendication 1, et

5 d'au moins un monomère de formule (VI) suivante:



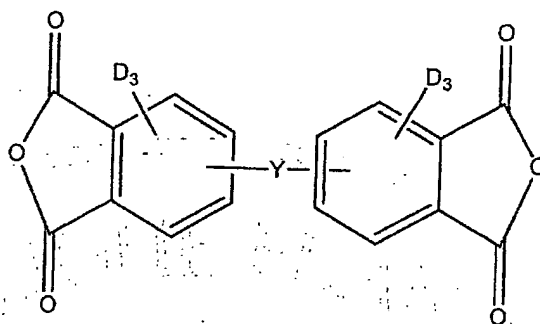
(VI)

dans laquelle A¹ et Z répondent aux mêmes définitions
10 que celles données dans la revendication 1.

8. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, dans lequel le solvant est un solvant dipolaire aprotique choisi dans

15 le groupe constitué par la N-méthylpyrrolidone (NMP), le diméthylformamide (DMF) et le diméthylacétamide (DMAC).

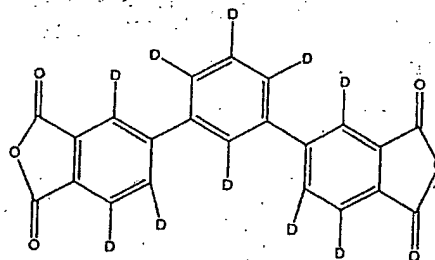
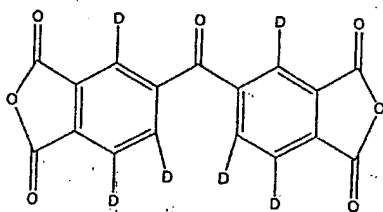
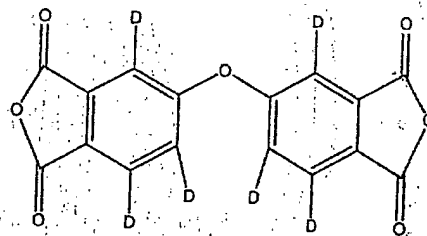
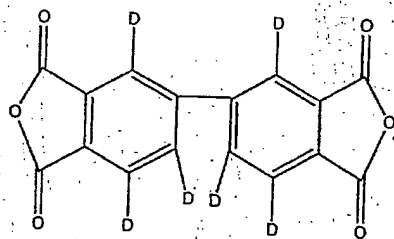
9. Monomère dianhydride deutéré répondant à
20 la formule (V) suivante :



(V)

laquelle Y répond à la même définition que celle donnée dans la revendication 1.

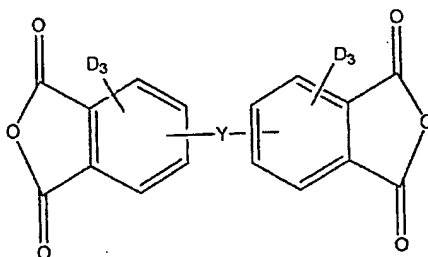
- 5 10. Monomères dianhydrides deutérés répondant à l'une des formules suivantes :



10

11. Procédé de préparation de monomères de formule (V) :

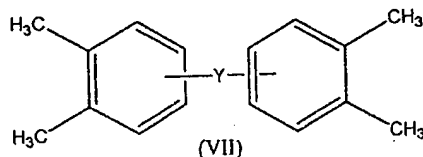
67



(V)

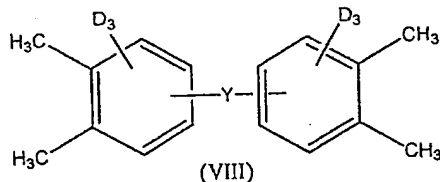
dans laquelle Y répond à la même formule que celle
donnée dans la revendication 1, ledit procédé
5 comprenant les étapes consistant à :

- soumettre un composé de formule (VII) :



(VII)

à une deutération de façon à obtenir un composé de
formule (VIII) :

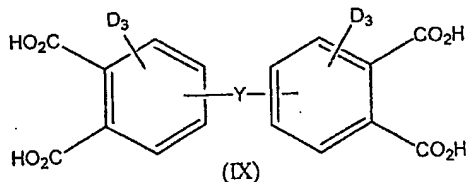


(VIII)

10

- soumettre le composé précédemment obtenu

à une oxydation, de manière à obtenir un composé de
formule (IX) :

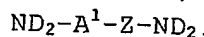


(IX)

15

- soumettre le composé précédemment obtenu à une cyclodéshydratation, de façon à obtenir le composé de formule (V).

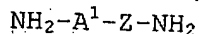
5 12. Procédé de préparation de monomères diamines deutérés de formule (VI) :



(VI)

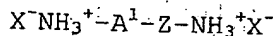
10 dans laquelle A^1 et Z répondent aux mêmes définitions que celles données dans la revendication 1, ledit procédé comprenant les étapes consistant à :

- faire réagir un composé de formule (XI) :



(XI)

15 avec un acide minéral de formule HX de façon à obtenir un sel d'ammonium de formule (XII) :



(XII)

20 dans laquelle X représente un halogénure;

- faire réagir ledit sel d'ammonium avec de l'eau deutérée sous une pression adéquate, suivie d'une réaction avec une base de manière à obtenir le monomère de formule (VI).

25 13. Film à base de polyimide selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.

30 14. Utilisation de polyimides selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 en tant que matériaux transparents dans la zone de 2500 à 3500 cm^{-1} .

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*03

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../2..(À fournir dans le cas où les demandeurs et
les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B 14285.3/FG
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		03.50090 DU 08.04.2003
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
POLYIMIDES PERDEUTERES, LEUR PROCEDE DE PREPARATION ET LEUR UTILISATION EN TANT QUE MATERIAUX TRANSPARENTS DANS LA ZONE DE 2500 à 3500cm-1		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE 31-33 rue de la Fédération 75752 PARIS 15 ème.		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
<input checked="" type="checkbox"/> 1	Nom	ANSELM
	Prénoms	Elsa
Adresse	Rue	20 rue des croissants
	Code postal et ville	19 12 13 18 10 GARCHES
Société d'appartenance (facultatif)		
<input checked="" type="checkbox"/> 2	Nom	RABY
	Prénoms	Jacques
Adresse	Rue	53, cours Pierre Semard
	Code postal et ville	13 18 10 10 10 GRENOBLE
Société d'appartenance (facultatif)		
<input checked="" type="checkbox"/> 3	Nom	BALLAND-LONGEAU
	Prénoms	Alexia
Adresse	Rue	152 rue de Boisdénier
	Code postal et ville	13 17 10 10 10 TOURS
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
PARIS LE 17 AVRIL 2003 F. GUERRE		

reçue le 17/04/03



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*03

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2../2..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B 14285.3/FG
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		03.50090 DU-08.04.2003
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) POLYIMIDES PERDEUTERES, LEUR PROCEDE DE PREPARATION ET LEUR UTILISATION EN TANT QUE MATERIAUX TRANSPARENTS DANS LA ZONE DE 2500 à 3500cm ⁻¹		
LE(S) DEMANDEUR(S) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE 31-33 rue de la Fédération 75752 PARIS 15 ème.		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
<input checked="" type="checkbox"/> 1	Nom	CALONNE
	Prénoms	Marc
Adresse	Rue	4 rue Anatole France
	Code postal et ville	93 17 2 2 0 ILE BOUCHARD
Société d'appartenance (facultatif)		
<input type="checkbox"/> 2	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
<input type="checkbox"/> 3	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) PARIS LE 17 AVRIL 2003 F. GUERRE		